

Probleme und Aspekte zur Komplexchemie des Schwefelmonoxids

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Günter Ritter
aus Aschaffenburg/Main

Marburg 1975

Probleme und Aspekte zur Komplexchemie des Schwefelmonoxids

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Günter Ritter
aus Aschaffenburg/Main

Marburg 1975

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philippsuniversität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am: 13.6.1975

Tag der mündlichen Prüfung: 25.6.1975

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter : Prof. Dr. W. Siebert

Meinen lieben Eltern

und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1970 bis April 1975 im Fachbereich Chemie der Universität Marburg unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Schmid

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer sei an dieser Stelle herzlich für seine freundliche Unterstützung und jederzeit gewährte wissenschaftliche Beratung und Anregung gedankt.

Inhaltsübersicht

	Seite
A	Einleitung, Aufgabenstellung und theoretischer Teil
	1-70
1.	Einleitung und allgemeine Erläuterungen
	1
1.1.	Möglichkeiten der Stabilisierung von instabilen Molekülen
	3
1.2.	Gelungene Fixierung instabiler Moleküle
	5
1.3.	Chemische Reaktivität bei Reaktionen von Uebergangsmetallkomplexen
	10
1.3.1.	Koordinationseigenschaften von Molekülen
	10
1.3.2.	Bindungszustand und Reaktivität koordinierter Moleküliganden
	12
1.3.3.	Anwendung des Mason'schen Bindungs- modells zur geplanten Fixierung instabiler Moleküle
	17
2.	Aufgabenstellung und Erläuterungen zum Schwefelmonoxid
	19
2.1.	Allgemeines
	19
2.2.	Eigenschaften des freien Schwefel- monoxids
	21
2.2.1.	Reaktionen zur Bildung von SO
	21
2.2.2.	Physikalische Eigenschaften
	26
2.2.2.1.	SO im $(\pi^*)^2$ -Zustand
	26
2.2.2.2.	Angeregte Molekülzustände des Schwefelmonoxids
	33
2.2.3.	Dimeres Schwefelmonoxid, S ₂ O ₂
	35
2.2.4.	Chemische Eigenschaften des Schwefelmonoxids
	37

	Seite
2.3. Schwefelmonoxid als Komplex- Ligand in Uebergangsmetallkomplexen	42
2.3.1. Stabilisierung von SO durch Komplexbildung	42
2.3.2. Ligandeneigenschaften des Schwefel- monoxids	46
2.3.2.1. Einkernige Mono-SO-Komplexe	46
2.3.2.1.1. Lineare "end-on"-Bindung über das S-Atom	46
2.3.2.1.2. Gewinkelte "end-on"-Bindung über das S-Atom	51
2.3.2.1.3. Edge-on (side-on)-Bindung eines SO-Liganden	55
2.3.2.2. Mehrkernige Komplexe mit SO- Brückenliganden und Bis-SO-Komplexe	58
2.3.3. Mögliche Wege zur präparativen Darstellung von Schwefelmonoxid- Komplexen	60
2.3.3.1. Partielle Oxidation von Schwefel-Komplexen	60
2.3.3.2. Fragmentierungsreaktionen von Liganden, die gebundene SO-Gruppen enthalten	62
B Darstellung der Ergebnisse	65-178
I Reaktionen von Thionylchlorid mit Uebergangsmetallkomplexen	65
1. Reaktionen von Thionylchlorid mit Carbonyl-Komplexen	72

	Seite
2. Reaktionen von Thionylchlorid mit Phosphin-Komplexen	73
2.1. Reaktionen von SOCl_2 mit Ph_3P - und Cy_3P -Nickelkomplexen	73
2.1.1. Reaktionen von SOCl_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$	73
2.1.2. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2	81
2.1.3. Reaktionen von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$ mit SOCl_2	92
2.1.4. Reaktion von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2	96
2.2. Reaktionen von Ph_3P - und TPE-Ir-Komplexen mit SOCl_2	100
2.2.1. Reaktionen von SOCl_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	100
2.2.2. Reaktionen von SOCl_2 mit $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ und $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$	117
II Reaktionen von Natrium-Dithionit mit Uebergangsmetallkomplexen	125
1. Reaktionen von R_3P -Ni-Komplexen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	127
1.1. Reaktion von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ und Cy_3P (Molverhältnis 1:1:1)	128
1.2. Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	128
1.3. Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	130
2. Reaktionen von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	133
2.1. Reaktionen ohne Ph_3P -Zusatz	134
2.2. Reaktionen mit Ph_3P -Zusatz	136

	Seite
III Partielle Oxidation von Uebergangsmetall-Schwefelkomplexen	142
1. Reaktionen zur partiellen Oxidation von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{S}_4$	142
1.1. Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{S}_4$	142
1.2. Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ mit HgO	146
2. Reaktionen zur partiellen Oxidation von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]^{\oplus}$ -Kationen	147
2.1. Reaktionen mit $[(\text{TPE})_2\text{IrE}_2]\text{Cl}$ ($\text{E}_2 = \text{O}_2, \text{S}_2$)	147
2.2. Oxidation von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO_4	150
2.2.1. Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO_4	152
2.2.2. Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO_4 unter Zusatz von BaCl_2	154
2.2.3. Bindungs- und Strukturverhältnisse im Komplex-Kation $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^{\oplus}$	157
2.2.4. Diskussion der IR-Spektren der drei unterscheidbaren Formen von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$	167
2.2.5. Darstellung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$ und Reaktionsmechanismus der Oxidation von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$	172
2.2.6. Reaktivität der $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]\text{Cl}$ - Produkte	175

	Seite
C Experimenteller Teil	179-209
Allgemeines	179
Beschreibung der Versuche	180
Versuch 1 - 4: Reaktionen von SOCl_2 mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$, $\text{HgFe}(\text{CO})_4$	180
Versuch 5 - 7: Reaktionen von SOCl_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$	181
Versuch 8 - 10: Reaktionen von SOCl_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$	184
Versuch 11 : Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_5]$	186
Versuch 12 - 13: Reaktionen von SOCl_2 mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$	186
Versuch 14 - 15: Reaktionen von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2	187
Versuch 16 - 19: Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl_2	188
Versuch 20 - 23: Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2$	191
Versuch 24 - 25: Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ mit SOCl_2	192
Versuch 26 : Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$ mit SOCl_2	193
Versuch 27 - 29: Reaktionen von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	193
Versuch 30 : Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	195

	Seite
Versuch 31 - 35: Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	195
Versuch 36 - 37: Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit Schwefel	200
Versuch 38 - 40: Reaktionen von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$	201
Versuch 41 - 43: Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{IrE}_2]\text{Cl}$ ($\text{E}_2 = \text{O}_2, \text{S}_2$)	202
Versuch 44 - 45: Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO_4	203
Versuch 46 : Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO_4 und BaCl_2	204
Versuch 47 : Darstellung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2][\text{JO}_4]$	207
Versuch 48 : Kristallzüchtung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]\text{Cl}$	207
Versuch 49 : Darstellung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$	208
Versuch 50 - 51: Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$ mit Ph_3P	209
 D Zusammenfassung und Ausblick	 210-213
E Literaturverzeichnis	214-228

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

t-Bu	tert. Butyl, $t\text{-C}_4\text{H}_9$,
cp	Cyclopentadienyl-Anion, $(\text{C}_5\text{H}_5)^{\ominus}$
Cy	Cyclohexyl, C_6H_{11}
DMA	1,2-Dimethoxyäthan, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
DMF	N,N-Dimethylformamid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
DMSO	Dimethylsulfoxid, $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$
ESR	Elektronenspin-Resonanz
Et	Aethyl, C_2H_5 ,
Hal	Halogen
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital
IR	Infrarot
L	nicht näher definierter Ligand
LUMO	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital
M	Metall
m	mittel
Me	Methyl, CH_3 ,
MW	Mikrowellen
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl, C_6H_5 ,
n-Prop	n-Propyl, C_3H_7 ,
R	beliebiger Substituent
sh	Schulter
schw	schwach
st	stark
sst	sehr stark
T	Temperatur

VIII

THF	Tetrahydrofuran, C_4H_8O
TPE	Tetraphenyl-diphosphino-äthan, $C_{26}H_{24}P_2$
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Spektralbereich
X, Y	nicht näher definierter Substituent

A Einleitung, Aufgabenstellung und theoretischer Teil

1. Einleitung und allgemeine Erläuterungen

Die Entwicklung der Komplexchemie der Uebergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen, insbesondere deren Komplexe mit kleinen, kovalenten Molekülen, hat zu einer breit gefächerten, vielseitig orientierten Ausdehnung dieses früher eher begrenzten Arbeitsgebietes geführt.

Daß dieser Vorgang erst in den vergangenen 10-15 Jahren deutlich wurde, mag zunächst verwundern, denn Metall-O-Komplexe in Form der Uebergangsmetall-Carbonyle sind seit langem bekannte Verbindungen^{1,2)}. Der Ersatz der elektronisch, relativ starren CO-Liganden durch flexiblere und elektronisch anpassungsfähigere Ligandsysteme, wie sie etwa in den tertiären Organylphosphinen vorliegen, führte zur Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ durch Malatesta (1957)³⁾ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ durch Vaska (1961)⁴⁾, sowie in den folgenden Jahren zu einer großen Zahl von Verbindungen, die sich aus diesen Stammverbindungen durch Variation von Zentralatom und Liganden herleiten lassen⁵⁾.

Vierfach koordinierte Komplexe von Metallen mit d^8 -Elektronenkonfiguration oder dreifach koordinierte Komplexe mit d^{10} -Konfiguration, die nach Gl. 1 in Lösung leicht aus



den vierfach koordinierten Komplexen durch Dissoziation entstehen⁶⁾, stellen koordinativ ungesättigte Spezies dar (effektive Metall-Valenzelektronenzahl ist 16), die sich häufig leicht darstellen lassen. Ihre hohe koordinative Reaktivität äußert sich in der Regel in Additionsreaktionen, die häufig von einem Dissoziationsschritt im addierten Molekül begleitet werden. Man unterscheidet daher formal folgende Reaktionstypen^{6,7)}:

a) Koordinative Additionsreaktionen

b) Reaktionen mit koordinativer Dissoziation,

oft auch "Oxidative Additionsreaktionen" genannt, da sich hierbei sowohl die Koordinationszahl als auch die formale Oxidationsstufe des Metalls um zwei Einheiten vergrößern.

Während der Reaktionstyp a) mit kleinen Molekülen, die Mehrfachbindungen enthalten, wie CO, NO, N₂, O₂, CS₂, SO₂ usw., beobachtet wird^{6,7)}, findet sich der Reaktionstyp b) bei Reaktionen mit kleinen oder auch größeren Molekülen, die reaktive Einfachbindungen enthalten, wie z. B. Cl₂, Br₂, HCl, HBr, R-X, $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ usw.^{8,9)}. Die Aktivierungsenergien dieser Reaktionen scheinen relativ klein zu sein, denn häufig laufen diese Reaktionen schon unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) ab. Auch die mechanistischen Unterschiede zwischen den beiden Reaktionstypen können gering sein. Harrod und Mitarbeiter¹⁰⁾ fanden für die Addition von Ph₃P und Me₃SiH an (Ph₃P)₂Ir(CO)H praktisch identische kinetische Parameter (ΔH^* , ΔS^*).

Ein weiteres, wichtiges Kriterium ist die bei koordinativen Additionsreaktionen häufig zu beobachtende Reversibilität der Addition und Aktivierung des koordinierten Moleküls^{6,7)}.

Eigenart und Ausmaß der Reaktivität von koordinativ ungesättigten Ubergangsmetallkomplexen sowie ihrer Komplexe mit kleinen, kovalenten Molekülen machen eine vielfältige Anwendung möglich, z. B. als Modellsysteme zur Untersuchung von

- a) biologischen Prozessen wie N₂-Fixierung¹¹⁾ und O₂-Fixierung¹²⁾
- b) katalytischen Prozessen bei der homogenen^{9,13)} und heterogenen Katalyse^{9,13)}

Die Möglichkeiten, die die Fixierung von kleinen Molekülen an Ubergangsmetallkomplexe bieten, lassen sich am besten durch die beiden Extreme dokumentieren:

Fixierung und Aktivierung eines im freien Zustand äußerst reaktionsträgen Moleküls, wie N_2 ¹⁴⁾, einerseits und Fixierung und Stabilisierung von im freien Zustand äußerst reaktiven und sehr kurzlebigen Molekülen, wie Carbene und Carbene¹⁵⁾, andererseits, und zwar unter milden Bedingungen.

1.1. Möglichkeiten der Stabilisierung von instabilen Molekülen

Kleine, instabile Moleküle, die nur wenige Atome enthalten, sind prinzipiell über zwei gegensätzliche Reaktionstypen darstellbar: Aufbau aus noch kleineren Einheiten, im Grenzfall aus isolierten Atomen und Abbau (Fragmentierung) von größeren Molekülen. Die für diese Prozesse notwendigen Energien lassen sich dem System in verschiedener Form zuführen:

- a) Die Energiezufuhr kann extern erfolgen durch Temperaturerhöhung (Zufuhr thermischer Energie), Bestrahlen im VIS- oder UV-Bereich und durch elektrische Entladungsprozesse.

Durch thermodynamische Kontrolle werden hier Reaktionsgleichgewichte zugunsten der Bildung von unter normalen Bedingungen instabilen Molekülen verlagert.

- b) Eine interne Bereitstellung von Energie kann aber auch durch Ablaufen lassen geeigneter chemischer Reaktionen ermöglicht werden.
- c) Schließlich ist noch eine Kombination von externer und interner Energiezufuhr denkbar.

Instabile, kurzlebige Moleküle können auf den oben skizzierten Wegen nicht isoliert werden, da unter a) nach "Abkühlung" des Systems die Gleichgewichtslage wieder zugunsten stabiler Spezies verschoben ist und unter b) und c) instabile Moleküle nur intermediär als reaktive Zwischenstufen auftreten

und nach der thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtseinstellung aus dem Reaktionsgeschehen verschwunden sind.

Der praktische Nutzen der Reaktionswege a), b) und c) liegt allenfalls in der Anwendung spektroskopischer Methoden. Präparativ interessant kann hier die nachfolgende Isolierung von Zerfalls- oder Reaktionsprodukten sein.

Da eine thermodynamische Kontrolle die Isolierung oder Fixierung instabiler Moleküle nicht ermöglicht, erscheint es logisch, unter Bedingungen zu arbeiten, die eine kinetische Kontrolle zulassen. Da die Reaktionsaktivierungsenergien (kleiner) instabiler Spezies in der Regel sehr klein sind (nahe 0 kcal/Mol), d. h. die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen schon bei Raumtemperatur beträchtliche Werte erreichen,

$$(\text{nach } 16): k = k_{\max} \cdot e^{-\frac{\Delta E^*}{RT}}$$

kann eine Fixierung und damit Stabilisierung durch folgende Faktoren*) begünstigt werden:

- a) Absenken des thermischen Energieinhalts der instab. Spezies durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen, so daß $RT < \Delta E^*$ bis $RT \ll \Delta E^*$ wird.
- b) Ausschalten von Molekülzusammenstößen, die zu einer Reaktion führen könnten durch starke Einschränkung bis Aufhebung von translatorischer Bewegung (ebenso von Rotationsbewegungen)
- c) Erhöhung der Reaktionsaktivierungsenergien durch Beeinflussung des Molekülelektronensystems seitens locker, reversibel gebundener und damit stabilisierend wirkender Reaktionspartner*), so daß noch bei Raumtemperatur $\Delta E^* > RT$ bis $\Delta E^* \gg RT$ wird.

*) Weitere Erläuterungen zu diesem Fragenkomplex wurden gegeben in G. Ritter, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1970, S. 2-16

Die Anwendung oben genannter Bedingungen und Faktoren ermöglicht die Isolierung und Fixierung instabiler Spezies mit Hilfe zweier, verschiedenartiger Methoden:

Tieftemperatur-Kondensation¹⁷⁾ und Tieftemperatur-Matrix-isolierungs-Techniken^{17,18)}, wobei die energetischen Faktoren a), b) oder c) (höherer energetischer Reaktionen) mit den kinetischen Faktoren a) und b) schrittweise oder simultan verknüpft werden.

Stabilisierung instabiler Moleküle durch koordinative Fixierung an Uebergangsmetall-Komplexe, wobei der energetische Faktor b) [nur in Ausnahmefällen auch c), da koordinierte Moleküle schon einen erhöhten Energieinhalt aufweisen] bei entsprechenden Umsetzungen mit koordinierten Ausgangsmolekülen mit den kinetischen Faktoren b) und c) verknüpft wird, falls die Reaktionen, die das instabile Molekül erzeugen, innerhalb der Metallkoordinationssphäre ablaufen.

1.2. Gelungene Fixierungen instabiler Moleküle

Eine vergleichende Darstellung von gelungenen Fixierungen nach beiden Methoden findet sich nachfolgend in Tabelle 1 (nicht vollständig)

Da bei der Tieftemperatur-Matrix-Technik die isolierten und im Matrixverband fixierten Moleküle neben der Aufhebung von translatorischer und rotatorischer Bewegung praktisch keinerlei Beeinflussung des Bindungselektronensystems ausgesetzt sind (was diese Methode so wertvoll für spektroskopische Untersuchungen macht¹⁸⁾), sollten a priori auch keine Bedingungen bezüglich der Bindungseigenschaften in den zu fixierenden, instabilen Molekülen bestehen. Leider trifft dies nur sehr bedingt zu; die Aktivierungsenergien der spontanen Zerfallsreaktionen der freien instabilen Moleküle (meist Assoziationsreaktionen bei kleinen Molekülen und/oder Umlagerungen oder Fragmentierungsreaktionen bei größeren

Tabelle 1: Stabilisierung instabiler Moleküle durch
Matrix-Isolierung und Fixierung an
Uebergangsmetall-Komplexen

Instabiles Molekül	Tieftemp.- Matrix -Isolierung	Lit.	Fixierung an Uebergangsmetall Komplexe	Lit.
C_2, C_3	+	18	-	-
CH	+	18	-	-
CH_2	+	18	-	-
CBr_2, CCl_2, CF_2	+	18	-	-
CR (R= C_6H_5, Me)	-	-	$(OC)_4M(X)CR$ (M= Cr, Mo, W)	15
$\begin{array}{c} YR' \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{array}$ (Y=O, S, Se, NR'', usw.)	-	-	$(OC)_5MC \begin{array}{c} YR' \\ \diagup \\ R \end{array}$	15
CS	-	-	z.B. $(Ph_3P)_2Rh$ $(CS)Cl$	19
Cyclobutadien	+	20	z.B. $(OC)_3Fe(C_4H_4)_2$	21
Arin	-	-	$[(C_6H_4)(CO)NiJ_2]_2$	22
HN=NH	-	-	cis- $(N_2H_2)-$ $[W(CO)_5]_2$	14
Si_2, Si_3	+	18	-	-
SiO	+	18	-	-
$(SiO)_2$	+	18	-	-
$(SiO)_3$	+	18	-	-
SiF_2	+	18	-	-
$SiCl_2$	+	18	-	-
SiJ_2	-	-	$[(CO)_5WSiJ_2]_2$	23
BNMe ₂	-	-	$(OC)_4FeBNMe_2$	24
S_2	+	18	z.B. $[(TPE)_2IrS_2]Cl$	25
Se_2	-	-	z.B. $[(TPE)_2IrSe_2]Cl$	25
S_3	+	26	-	-
S_4	+	26	z.B. $(Ph_3P)_4PtS_4$	27

instabilen Molekülen) sind oft so klein - ~ 1 kcal/Mol oder noch weniger - daß der Uebergang vom freien zum fixierten und vom "heißen" zum "abgekühlten" Molekül äußerst schnell erfolgen müßte. Außerdem wären hier sehr tiefe Temperaturen notwendig (etwa bei flüss. H_2 , 20 K oder flüss. He, 4 K), daneben ein relativ großer präparativer und experimenteller Aufwand, so daß die präparative Anwendung eher begrenzt ist.

Die Problematik der Erzeugung eines instabilen Moleküls im freien Zustand wird bei der Methode der Fixierung an Uebergangsmetall-Komplexe umgangen. Es ist bis heute noch in keinem Fall nachweislich gelungen, ein freies, in situ erzeugtes instabiles Molekül mittels geeigneter Komplex-Reaktionspartner abzufangen und somit koordinativ zu stabilisieren ("direkte Methode")^{*)}. Alle gelungenen Fixierungen wurden nur durch Anwendung der "indirekten Methode"^{*)} ermöglicht, wobei ein geeigneter Komplexligand (u. U. nur im Uebergangszustand) durch entsprechende chemische Reaktionen innerhalb der Metall-Koordinationssphäre in das danach schon in fixiertem Zustand vorliegende instabile Molekül überführt wird. Ganz wesentlich scheint hierbei zu sein, daß die koordinative Bindung des betreffenden Moleküls zum Uebergangsmetall in keiner Phase der Umwandlungsreaktion verloren geht, denn nur so kann eine Freisetzung oder Entstehung des instabilen Moleküls unter freien Bedingungen mit all ihren möglichen negativen Folgen vermieden werden.

Damit bietet sich zusätzlich zu den auf Seite 2 ange-deuteten eine weitere chemische Anwendungsmöglichkeit von kovalenten Molekülkomplexen:

mechanistische Untersuchungen von Reaktionen an komplex gebundenen Molekülen, wobei hier die Möglichkeit der Stabilisierung instabiler, reaktiver Zwischenstufen gegeben ist.

^{*)} s. G. Ritter, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1970, S. 2-16

Es wird nun auch deutlich, daß die Methode der Fixierung instabiler Moleküle an Uebergangsmetall-Komplexe gewissen Einschränkungen unterliegt, die sich von denen der Matrix-Technik unterscheiden; und zwar sind diese sowohl präparativer als auch bindungstheoretischer Natur. Eine wichtige Voraussetzung ist die präparative Zugänglichkeit einer geeigneten Vorstufe bzw. das Auffinden einer Reaktion, die intermediär ein geeignetes Zwischenprodukt entstehen läßt.

Weiterhin sollte die eigentliche Umwandlungsreaktion selektiv am gewünschten Liganden und unter Bedingungen durchführbar sein, die eine Isolierung des instabilen Molekülkomplexes ermöglichen. Damit wird eine weitere wichtige Voraussetzung impliziert: Die Bindung zwischen Zentralmetallatom und koordinierter Ligandenvorstufe und insbesondere koordiniertem, instabilem Molekül darf nicht zu schwach sein, besonders in kinetischer Hinsicht. Dies ist aufgrund der besonderen Bindungsmechanismen in Uebergangsmetall-Komplexen hauptsächlich bei solchen Molekülen der Fall, die π -Bindungen enthalten; dies wird im nächsten Kapitel noch etwas näher erläutert.

Die Beispiele gelungener Fixierungen von instabilen Molekülen an Komplexen (Tabelle 1) bestätigen die oben genannten Erwägungen. Auffällig ist das Vorherrschen von koordinierten, instabilen Verbindungen von Elementen der ersten Achterperiode des Periodensystems, d. h. von Elementen, die eine ausgeprägte Fähigkeit und Neigung zur Ausbildung von π -Bindungen besitzen. Während bisher nur wenige Beispiele von Diimin-Komplexen existieren¹⁴⁾ und nur ein Dimethylaminoborin-Komplex²⁴⁾ bekannt ist, gibt es mittlerweile eine große Zahl von Komplexen des Cyclobutadiens und seiner Derivate² und ebenso von Carbenkomplexen¹⁵⁾. Auch die Fixierung von Thiocarbonyl-Liganden konnte in einer Reihe von Beispielen verifiziert werden^{19, 20-33)}.

Die offensichtliche Stabilität dieser Komplexe läßt sich zwanglos durch zwei zusammenwirkende Effekte erklären:

Stabilisierung durch Koordinierung an das Uebergangsmetall, wobei reaktive Atom- oder Molekülorbitale des instabilen Moleküls blockiert werden, und eine gewisse Eigenstabilisierung durch Mesomerieeffekte im koordinierten Molekül, die von vorhandenen π -Systemen herrühren.

Der zweite Stabilisierungseffekt, die Eigenstabilisierung, sollte in Molekülen wie z. B. Dichlorcarben, $:\text{CCl}_2$, wesentlich schwächer ausgeprägt und in Carben, $:\text{CH}_2$ und Dialkylcarbenen, $:\text{CR}_2$, gar nicht mehr vorhanden sein (wenn man von Hyperkonjugations-Effekten absieht). Bezeichnenderweise kennt man von diesen Spezies auch noch keine stabilen Komplexe.

Die präparative Bedeutung der Existenz geeigneter Ligandvorstufen und leicht durchführbarer Umwandlungsreaktionen läßt sich am besten anhand der großen Anzahl an Carben- und Cyclobutadien-Komplexen aufzeigen, die neben weniger verbreiteten Darstellungsmethoden zum größten Teil durch folgende Reaktionen synthetisiert werden konnten:

- a) Darstellung von Carben-Komplexen durch Umwandlung eines CO-Liganden¹⁵⁾
- b) Darstellung von Komplexen des Cyclobutadiens und seiner Derivate durch Enthalogenierung eines 3,4-Dihalocyclobutens (zweifache oxidative Addition an niedervalente Metallkomplexe)²¹⁾.

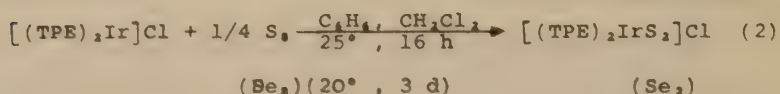
Carbin-Komplexe konnten bisher lediglich durch Umsetzung von Borhalogeniden mit Carben-Komplexen als Vorstufen dargestellt werden¹⁵⁾.

Während also die präparativen und elektronischen Voraussetzungen zur Fixierung instabiler Spezies von 2s, 2p-Elementen in vielen Fällen günstig zu sein scheinen, kann man vermuten, daß eine Ausdehnung dieses Zweiges der Koordinationschemie auf instabile Moleküle der schwereren Hauptgruppenelemente aus den gleichen Gründen bisher erschwert wurde. Arbeiten aus den letzten Jahren beweisen, daß es bei

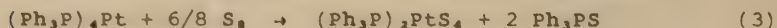
geschickter Wahl von geeigneten Komplexvorstufen und/oder Reaktionspartnern prinzipiell möglich ist, auch instabile Moleküle der schwereren Hauptgruppenelemente durch Koordination zu stabilisieren, wie z. B. das Dijodsilylen²³⁾.

Die Stabilisierung des S_2 -Moleküls wurde auf verschiedenen Wegen erreicht:

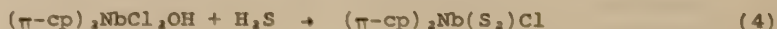
- a) Fragmentierung von S_8 -Schwefel durch Reaktion mit koordinativ ungesättigten Ir(I)- und Rh(I)-Komplexen mit mehrzähligen, tertiären Phosphinliganden^{25, 26, 27)}, z. B. nach²⁵⁾



Mit Komplexen wie (Ph₃P)₄Pt, (TPE)₂Pt und (TPE)₂Pd bleibt die Fragmentierungsreaktion auf der S_4 -Komplex-Stufe stehen²⁷⁾:

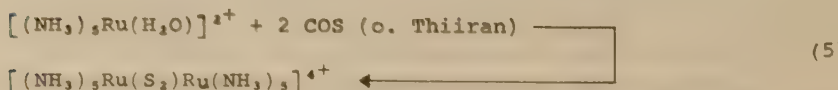


- b) Oxidation von H₂S durch Nb(V)-Komplexe³⁴⁾:



Ein Komplex, in dem ein S_2 -Molekül zwei Pentammin-Ruthenium(II)-Einheiten verbrückt, konnte durch folgende Reaktionen dargestellt werden³⁵⁾:

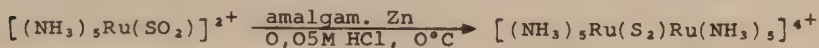
- a) durch Schwefelabstraktion



b) durch Oxidation einer Lösung, die sowohl $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ als auch H_2S enthält, wobei eine Beteiligung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{SH}_2)]^{2+}$ -Kationen vermutet werden kann

c) durch Reduktion von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{SO}_2)]^{2+}$

(6)



Beim Studium der Literatur läßt sich unschwer erkennen, daß die Reaktionen, die zur erfolgreichen, koordinativen Fixierung instabiler Spezies führten, in vielen Fällen, besonders bei erstmaliger Durchführung, mehr oder weniger zufällig erfolgten und Intention und Ergebnis häufig wenig Zusammenhang zeigten. Erst nachfolgende Arbeiten mit dann auch gezielteren Synthesen eröffnen nun analoge oder neue Darstellungsmöglichkeiten in häufig rascher Folge.

1.3. Chemische Reaktivität bei Reaktionen von Uebergangsmetallkomplexen

1.3.1. Koordinationseigenschaften von Molekülen

Die Bindung zwischen einem Zentralmetallatom oder -ion und einem neutralen Molekül-Liganden läßt sich qualitativ durch das Chatt-Dewar-Modell³⁹⁾, das eine Kombination von Symmetrieregeln und dem Pauling'schen Elektronenneutralitätsprinzip darstellt, beschreiben. Die Stabilität der koordinativen Bindung resultiert aus einem besonderen, meist synergetischen Bindungsmechanismus:

Besetzte Molekülorbitale von geeigneter Symmetrie können durch Kombination mit unbesetzten Metallorbitalen entsprechender Symmetrie eine σ -Donorbindung bilden, wobei der daraus resultierende Bindungsdipol durch Rückbindung aus besetzten Metallorbitalen mit π -Symmetrie in nicht- oder antibindende, teilweise oder unbesetzte π -Molekülorbitale verringert wird.

Dabei kommt dem Rückbindungsmechanismus eine besondere Bedeutung für die Stabilisierung der koordinativen Bindung zu⁹⁾.

Daher sollten besonders Metalle mit ausreichender d-Elektronenzahl (d^6 bis d^{10}) in niedrigen Oxidationsstufen in der Lage sein, stabile Bindungen zu Neutralkomplexen mit π -Acceptorfähigkeiten auszubilden.

Zur Beantwortung der Frage, ob ein instabiles Molekül Y geeignet ist, eine Addition nach



zu ermöglichen, sollen einige qualitative Gesichtspunkte der Störungstheorie^{40,41)} erläutert werden. Danach sind Reaktionen zwischen schwach polaren oder neutralen Reaktionspartnern - wie etwa in koordinativen Additionsreaktionen vom Typ der Reaktion 7 - grenzorbitalkontrolliert⁴⁰⁾, d. h. Weg, Mechanismus und Stereochemie werden im wesentlichen aus der anfänglichen Wechselwirkung der Reaktanden-Grenzorbitale bestimmt⁴²⁾. Unter Grenzorbitalen versteht man bei Molekülen den besetzten Zustand höchster Energie, HOMO, und den unbesetzten Zustand niedrigster Energie, LUMO. Durch Anwendung einfacher, qualitativer Regeln aus der MO-Theorie⁴⁰⁻⁴⁵⁾ auf die Wechselwirkung der Grenzorbitale⁴²⁾ läßt sich entscheiden, ob Reaktion 7 begünstigt ist oder nicht. Zwar sind die Grenzorbitale von niedervalenten Metallkomplexen L_nM in der Regel nicht genau bekannt, dafür aber häufig die entsprechenden Daten von kleinen Molekülen. Die unbefriedigenden Kenntnisse über HOMO und LUMO in L_nM sind jedoch deswegen nicht gravierend, weil man die Grenzorbitale von L_nM als konstante Parameter behandeln und die elektronischen Eigenschaften des neuartigen Liganden Y mit den HOMO-LUMO-Eigenschaften anderer Moleküle, die mit L_nM stabile Komplexe bilden, vergleichen kann.

1.3.2. Bindungszustand und Reaktivität koordinierter Molekülliganden

Veränderungen der Valenzschwingungsfrequenzen von koordinierten Molekülen, z. B. von CO, N₂, NO usw. machen deutlich, daß sich der elektronische Zustand eines koordinierten Liganden von dem des freien Moleküls unterscheidet. Eine qualitative Erklärung der IR-Absorptionsverschiebungen ist in einfacher und ausreichender Weise durch Anwendung des Dewar-Chatt-Modells möglich. Röntgenstrukturanalytische Daten und Ergebnisse aus Untersuchungen der Reaktivität aus den letzten 10-15 Jahren zeigen, daß durch Koordination an Uebergangsmetalle auch die Geometrie und die Reaktivität von Molekülliganden oft drastisch verändert sind, verglichen mit den Eigenschaften im freien Zustand, und häufig den Eigenschaften entsprechen, die das Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand aufweist. Schon das Dewar-Chatt-Modell impliziert, daß bei der Metall-Ligand Bindungsbildung elektronisch angeregte Zustände sowohl des Metalls als auch des Molekülliganden in Erscheinung treten⁴⁶⁾.

In Abb. 3 wird dies schematisch formuliert:

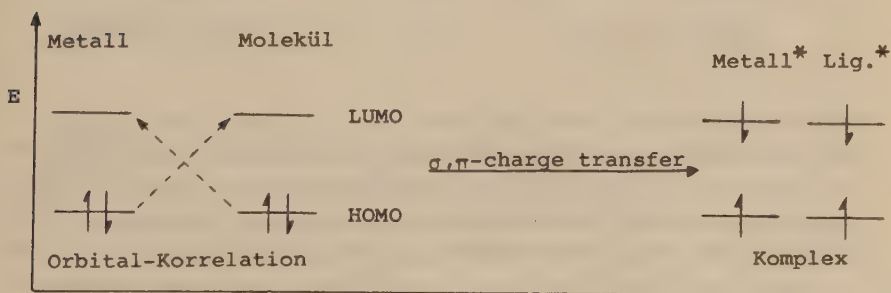


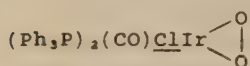
Abb. 3 Korrelation der HOMO's und LUMO's von Metall und Moleküligand vor und nach der Bildung der koordinativen Bindung (stark schematisiert).

R. Ugo⁹⁾ und R. Mason⁴⁶⁾ bedienten sich zuerst dieses Konzepts der angeregten Molekül-Liganden und konnten seine Gültigkeit durch eine Reihe von Beispielen eindrucksvoll belegen.

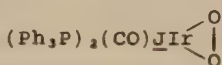
Insbesondere R. Mason entwickelte dieses neuartige Konzept auch in theoretischer Hinsicht⁴⁵⁾ weiter zu einem neuen Bindungsmodell, welches das Dewar-Chatt-Modell, die Kenntnis der Geometrien der freien Liganden im Grund- und angeregten Zustand und den Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung kombiniert⁴⁷⁾.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen, daß die Elektronenverteilung in einem σ, π -gebundenen Molekül in einem niederwertigen Übergangsmetall-Komplex eher dem elektronisch angeregten Zustand - besonders dem ersten angeregten Triplett-Zustand - als dem Grundzustand des freien Moleküls entspricht:

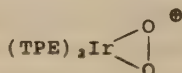
a) Sauerstoff- π -Komplexe^{47, 48)}:



$$r_{\text{O}-\text{O}} : 1,30 \text{ \AA}$$



$$r_{\text{O}-\text{O}} : 1,51 \text{ \AA}$$



$$r_{\text{O}-\text{O}} : 1,63 \text{ \AA}$$

O_2 : Grundzustand¹²⁾ ($^3\Sigma_g^-$)

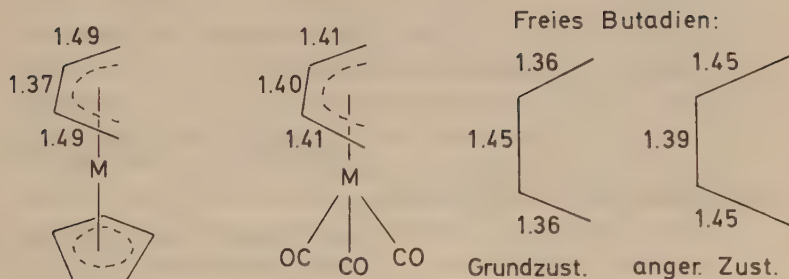
$$r_{\text{O}-\text{O}} : 1,207 \text{ \AA}$$

anger. Zust.: ($^3\Sigma_u^+$) $r_{\text{O}-\text{O}} : 1,42 \text{ \AA}$

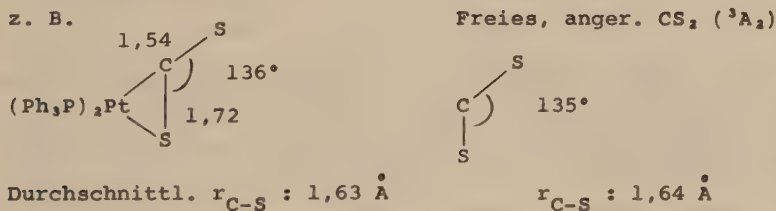
$$(^3\Sigma_u^-) r_{\text{O}-\text{O}} : 1,60 \text{ \AA}$$

An diesem Beispiel sieht man sehr gut, wie stark das Ausmaß der Beteiligung angeregter Zustände an der Elektronenkonfiguration des O_2 -Liganden von den übrigen Liganden, genauer von deren σ -Donor- und π -Acceptorfähigkeit abhängt, wobei das Zentralmetall hier eine vermittelnde Funktion ausübt.

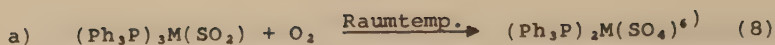
b) Butadien-Komplexe⁴⁶⁾:



c) CS₂-π-Komplexe^{46, 47)}:



Neben der veränderten Geometrie läßt sich nun auch die veränderte Reaktivität koordinierter Moleküle durch das Mason'sche Modell erklären; und zwar erinnern Reaktionen von koordinierten Molekülen oft an photochemisch induzierte Reaktionen der freien Moleküle, d. h. Reaktionen, die thermisch verboten sind oder sehr langsam ablaufen. Viele durch die Anwesenheit von Uebergangsmetallen homogen oder heterogen katalysierte Isomerisierungs- oder Cyclisierungsreaktionen von Olefinen erfordern die Beteiligung elektronisch angeregter Spezies⁹⁾. Auch andere, "anorganische" Reaktionen lassen sich unter dem Konzept der angeregten Moleküle betrachten, z. B.:



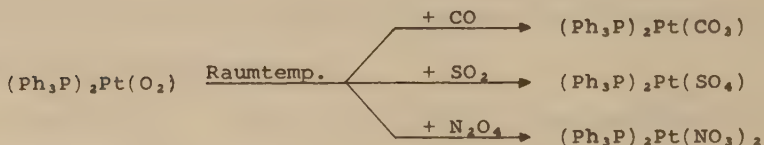
M = Pd, Pt

b) Reaktionen von "angeregtem Sauerstoff"^{1,2)}:

(9)



(10)



Die Aktivierung koordinierter Moleküle läßt sich also im wesentlichen auf eine koordinative, elektronische Anregung zurückführen, die eng verwandt ist mit der photochemischen Anregung der freien Moleküle. Auch die Reaktionen koordinierter Moleküle stehen demnach in enger Beziehung zu photochemischen oder anderen, auf entsprechend hohem energetischen Niveau befindlichen Reaktionen.

Trotz der oft sehr ähnlichen Auswirkungen auf die Geometrie und Reaktivität der betrachteten Moleküle unterscheidet sich die koordinative Anregung in einigen Punkten von der photochemischen Anregung:

- 1.) Die Lebensdauer koordinativ angeregter Zustände ist bei stabilen Komplexen unbegrenzt.
- 2.) Da der Elektronenübergang in höhere Zustände über das Metall erfolgt, verlieren hier die Auswahlregeln photo-

chemisch induzierter Elektronenanregung ihre Gültigkeit.

- 3.) Die koordinative Anregung entspricht nur im Grenzfall einer ganzzahligen Elektronenanregung. Der graduelle Charakter der Anregung koordinierter Moleküle, der einer Ueberführung von Bruchteilen von Elektronen (meist zwischen 0 und 1) in höherenergetische Niveaus entspricht, folgt auch aus der Mason'schen MO-theoretischen Betrachtung⁴⁵⁾. Das Gewicht, mit dem angeregte Zustandsfunktionen ψ_k der Grundzustandsfunktion ψ_0 bei der Beschreibung der Zustandsfunktion ψ des koordinierten Moleküls beigemischt sind, ist umgekehrt proportional der Differenz der Zustandsenergien $E_0 - E_k$ ⁴⁷⁾. Daher wird der erste angeregte Triplett-Zustand den größten Beitrag leisten, zumal dieser ohnehin mit dreifachem Gewicht eingeht⁴⁵⁾.

Der Grad der elektronischen Anregung bei der Koordination eines Moleküls hängt außer von der Differenz der Zustandsenergien $E_0 - E_k$ auch in besonderem Maße von der Natur des Komplexrestes ab. Es scheint, daß Komplexe von Metallen der zweiten und dritten Uebergangsreihe mit weniger π -aciden Liganden am ehesten geeignet sind, das Elektronensystem eines neu hinzukommenden Liganden unter scheinbarer elektronischer Anregung zu stören⁴⁷⁾.

- 4.) Sind die Ladungsbeträge der σ -Donor-Bindung und π -Rückbindung nicht genau gleich, so ist die koordinative Anregung von einer Netto-Ladungsübertragung auf das koordinierte Molekül begleitet, die dem Molekül bleibende positive oder negative Partialladung verleiht. Ausgehend vom Elektroneutralitätsprinzip kann man jedoch vermuten, daß bei Komplexen von Neutramolekülen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen (von -1 bis +1) nur wenig bis keine Netto-Ladungsübertragung stattfindet.

Die prinzipielle Richtigkeit des Mason'schen Modells konnte kürzlich durch quantitative Berechnungen an dem (noch nicht dargestellten) Komplex $(H_3P)_2PtO_2$ (als Näherungsmodell für $(Ph_3P)_2PtO_2$) von Norman bestätigt werden⁴⁸⁾:

Es findet in Summa im koordinierten O_2 -Molekül zwar der Anregungsschritt $\pi_u^4 \pi_g^2 \rightarrow \pi_u^3 \pi_g^3$ statt, jedoch nicht durch direkte Pt $d_{\pi}-O_2 \pi_g$ Rückbindung, sondern in einer subtileren Art und Weise über Orbitale, die Pt, O_2 und Ph_3 -Ligand-Orbitalkomponenten enthalten.

Auch darin dokumentiert sich die Sensitivität der koordinativen Anregung gegenüber der restlichen Metall-Ligand-Kombination.

1.3.3. Anwendung des Mason'schen Bindungsmodells zur geplanten Fixierung instabiler Moleküle

Die chemische Erzeugung angeregter Zustände und ihre Verwendung in anschließenden "photochemischen" Reaktionen ohne Licht hat in den letzten Jahren (in der organischen Chemie und Biochemie) eine verstärkte Beachtung gefunden⁴⁹⁾. Nach den vorstehenden Erläuterungen kann vermutet werden, daß sich das "Prinzip der Photochemie ohne Licht"⁴⁹⁾ ganz besonders auf Reaktionen koordinierter Moleküle anwenden lassen sollte, vor allem im Hinblick auf ein etwas systematischeres Vorgehen bei geplanten Synthesen von Komplexen mit instabilen Molekülen. Die Anwendung des Mason'schen Konzepts kann in zweifacher Hinsicht von Nutzen sein:

- a) Bei der Auswahl einer geeignet erscheinenden Reaktion oder Ligandenvorstufe.

Man sollte hierbei ermitteln, welche photochemischen Reaktionen geeigneter, stabiler Moleküle zu dem betrachteten, instabilen Molekül führen und dann versuchen, die daraus gewonnenen Erkenntnisse auf analoge Reaktionen an entsprechenden, koordinierten, und damit, quasi "photochemisch" angeregten Ausgangsmolekülen, zu übertragen.

Der Anregungsgrad des koordinierten Ausgangsmoleküls kann dann durch Wahl verschiedener Komplexreste variiert werden, bis man eine Kombination gefunden hat, die eine zur Photochemie analoge Umwandlungsreaktion unter solchen Bedingungen ermöglicht, die eine Isolierung des komplex gebundenen, instabilen Moleküls gestattet. Einem solchen Auswahlverfahren sind möglicherweise energetische, sicherlich aber präparative Grenzen gesetzt, denn sowohl Ausgangsmolekül als auch die Endstufe - das instabile Molekül - sollten zu dem typischen Komplex-Bindungsmechanismus (σ -Donor- und π -Acceptorbindung) befähigt sein. Auch sollten die notwendigen Anregungsenergien, die das Ausgangsmolekül in die Lage versetzen, die gewünschte Umwandlungsreaktion leicht einzugehen, nicht allzu hoch sein. Der energetische Spielraum der koordinativen Anregung scheint aber nicht sehr knapp bemessen zu sein: Der Bindungszustand des O_2 -Moleküls in dem Komplex $[(TPE)_2Ir(O_2)]Cl$ erinnert stark an den angeregten ${}^3\Sigma_u^-$ -Zustand des freien O_2 -Moleküls⁴⁶⁾, wobei dieser Term 49363 cm^{-1} über dem Grundterm liegt⁵⁰⁾; das entspricht einer Anregungsenergie von 6,12 eV oder 141,1 kcal/Mol.

- b) Sind Geometrie und Reaktivität des betrachteten instabilen Moleküls in seinen elektronisch angeregten Zuständen bekannt, so lassen sich daraus die Eigenschaften des fixierten, also koordinierten instabilen Moleküls abschätzen.

Eine große Hilfe für die Identifizierung eines erstmalig fixierten, instabilen Moleküls besteht in einer Abschätzung der zu erwartenden Lage der Valenzschwingungsabsorptionen im IR. Auch dies scheint zumindest bei zweiatomigen instabilen Molekülen durch Anwendung des Mason'schen Konzepts leicht möglich zu sein, falls die Schwingungskonstanten ω_e und $\omega_e X_e$ der angeregten Zustände bekannt sind. Für zweiatomige Moleküle ergibt sich aus der Theorie des anharmonischen Oscillators in schon sehr guter Näherung für die Frequenz des Schwingungsüberganges $1 \rightarrow 0$ bzw. $0 \rightarrow 1$

folgender Ausdruck⁵¹⁾:

$$\nu(1-0) \approx \omega_e - 2 \omega_e x_e$$

Häufig sind jedoch auch bei zweiatomigen Molekülen mehrere angeregte Zustände mit vergleichbar niedrigen Anregungsenergien bekannt, so daß vernünftige Voraussagen dementsprechend von der Wahl des angeregten Zustandes abhängen. Die Kenntnis des Molekül-MO-Schemas, zumindest die Kenntnis von Energielage und Symmetrie der oberen besetzten Orbitale sollte in Verbindung mit den unter Abschnitt 1.3.1. dargestellten Erläuterungen eine sinnvolle Auswahl möglich machen.

Obwohl bis heute aus der Literatur eine größere Anzahl von Komplexen mit instabilen Molekülen bekannt ist, fehlt leider bisher ein übergeordnetes, theoretisches und präparatives Konzept, das es erlaubt, die bisher isoliert erscheinenden, verschiedenen Darstellungsmethoden unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu betrachten.

Es erschien daher sinnvoll, einige Ueberlegungen zum Problem "instabile Moleküle und deren Fixierung" anzustellen. Sie sollen in dieser Arbeit, deren Ziel die Fixierung von niederen Schwefeloxiden ist, so weit wie möglich als Arbeitsgrundlage Verwendung finden.

2. Aufgabenstellung und Erläuterungen zum Schwefelmonoxid

2.1. Allgemeines

In der vielseitigen und komplizierten Chemie des Schwefels ist die Oxidationsstufe +2 bisher vergleichsweise wenig untersucht. In besonderem Maße gilt dies für eine Schlüsselverbindung dieser Oxidationsstufe, das Schwefelmonoxid. Es wurde zwar in zahlreichen Reaktionen⁵²⁾ als reaktive Zwischenstufe formuliert und häufig spektroskopisch nachgewiesen, nie jedoch

ist es gelungen, SO zu isolieren oder in irgendeiner Form zu stabilisieren.

Als sehr energiereiches Molekül ist SO äußerst reaktiv und nur bei hohen Temperaturen neben seinen Zerfallsprodukten - Schwefel und SO_2 - in nennenswerten Gleichgewichtskonzentrationen vorhanden⁵³⁾. Auch bei Abwesenheit fremder Reaktionspartner ist die Lebensdauer von SO durch sehr schnell verlaufende Reaktionen mit sich selbst sehr klein. Das Auftreten von SO in höheren Konzentrationen, d. h. größeren Partialdrucken in der Gasphase oder gar in kondensiertem Zustand verbietet sich daher von selbst. Sogar unter schonenden Bedingungen (20°C) und in stark verdünntem Zustand (10^{-3} Torr) beträgt die Halbwertszeit der Lebensdauer nur 2-5 msec.⁵²⁾. Es ist daher verständlich, daß die Bedingungen für ein natürliches Vorkommen von SO auf unserer Erde nicht gegeben sind, wohl aber z. B. in äußeren Lagen von Sternensphären, etwa der Spektralklassen K und M ⁵⁴⁾.

Auch in Sonnenflecken konnte kürzlich das Vorkommen von SO nachgewiesen werden⁵⁵⁾. Die Entdeckung von Emissionen des $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ (GHz-Bereich) im interstellaren Raum (in 7 galaktischen Quellen) erfolgte 1973 erstmalig mit Hilfe radioastronomischer Techniken⁵⁶⁾.

Aufgrund der hohen Reaktivität und kleinen Lebensdauer des SO-Moleküls ist bisher wenig über seine Reaktionen bekannt, und es erschien daher sinnvoll und interessant, Versuche zur koordinativen Stabilisierung von SO durchzuführen. Die Zielsetzung dieser Arbeit lag dabei in erster Linie in der Erarbeitung von Methoden, die eine Synthese von stabilen SO-Komplexen ermöglichen, und in zweiter Linie in der Verwendung von Komplexen des Schwefelmonoxids als bequeme, gezielt einsetzbare SO-Quelle.

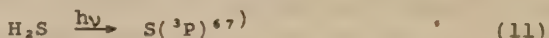
2.2. Eigenschaften des freien Schwefelmonoxids

2.2.1. Reaktionen zur Bildung von SO

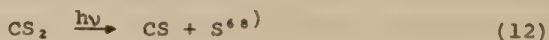
Die endergonische Bildung von Schwefelmonoxid kann bei drei verschiedenen Reaktionstypen beobachtet werden:

- a) Reaktion von O-Atomen mit Verbindungen, die reaktive S-Atome enthalten,
- b) Reaktion von S-Atomen mit Verbindungen, die reaktive O-Atome enthalten,
- c) Fragmentierungsreaktionen von Verbindungen, die gebundene S=O-Gruppen enthalten.

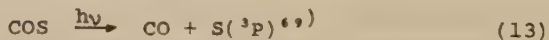
In Tabelle 2 sind eine Reihe von Reaktionen zusammengestellt, die intermediär zur Bildung von SO führen (wobei die Nachweismethode mit angegeben ist), oder die aus mechanistischen Gründen das intermediäre Auftreten von SO vermuten lassen. Die Entstehung von SO nach den Beispielen am Anfang von Tabelle 2 folgt aus Teilreaktionen von komplizierteren Radikal-Reaktionsketten, bei denen endergonisch erzeugte reaktive Spezies wie S-Atome (3P) oder O-Atome (3P) eine wichtige Rolle spielen. So könne S-Atome (3P) nach



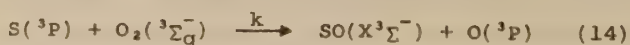
oder



und



photolytisch entstehen und mit $O_2(^3\Sigma_g^-)$ nach



in schneller Reaktion zu SO im Grundzustand abreagieren⁶⁷⁻⁶⁹⁾.
 $k = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}^{67)}$ $\Delta H \approx -6 \text{ kcal/Mol}^{67,68)}$

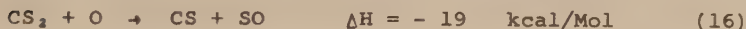
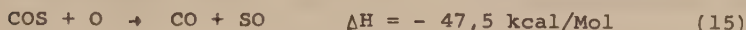
Tabelle 2: Ausgewählte Beispiele für die Bildung und den Nachweis von Schwefelmonoxid

Ausgangs- produkt	Reaktion, Reaktionspartner	SO-Nachweis	Lit.
H ₂ S	Photolyse mit O ₂ , mit O-Atomen	UV-Spektr.; Massenspektr.; ESR-Spektr.; S ₂ O	53
H ₂ S, MeSH, Me ₂ S	Chemolumin.-Reakt. mit O ₃	UV-Spektr.	57
Schwefel	Verbrennung mit reinem O ₂ bei 10-40 Torr	S ₂ O	53
Schwefel	mit CuO	S ₂ O	53
Schwefel	mit SO ₂ therm., elektr. Entlad.	S ₂ O	53
Schwefel (fest)	mit O-Atomen; HF- od. Glimmentlad. mit O ₂	Massenspektr., S ₂ O, MW-Spektr.	53
Sulfide	Rösten	S ₂ O	53
CS ₂ , COS	Photolyse od. Verbrenn. mit O ₂	UV-Spektr., Massenspektr., S ₂ O	53
COS	mit O-Atomen mit N ₂ O	Massenspektr. UV-Spektr.	53
Poly- schwefel- oxide u. Polysul- fanoxide	Therm. Zersetz.	S ₂ O	53
SO ₂	UV-Photolyse	UV-Spektr.	53
SO ₂ -flüss.	γ-Photolyse	S-Abscheidung	53
SO ₂	Glimmentlad.; HF-Entl. MW-Entlad.	S ₂ O MW-Spektr.	53
SO ₂	Stoßwellen	UV-Spektr.	53
SO ₂	therm. Dissoz.	S ₂ O, UV-Spektr.	53
SO ₂	Desoxygenier. m. PR ₃	Mechanismus	59
SO ₃	UV-Photolyse	UV-Spektr.	53
Sulfite	therm. Zersetz.	S ₂ O	53

Fortsetz. Tab. 2

Ausgangs- produkt	Reaktion Reaktionspartner	SO-Nachweis	Lit.
Dithio- nate, Sulfite, (allg. S-Oxy- säuren u. deren Salze)	therm. Zersetz.	therm. Untersuch. Mechanismen	60
SOX ₂ (Zersetz. Temperat. nimmt mit SOCl ₂ > SOBr ₂ > SO(CN) ₂ > SO(SCN) ₂ ab SOX ₂	therm. Zersetz. Enthalogenierung	S ₂ O S ₂ O	53 53
SOCl ₂	UV-Photolyse	UV-Spektr.	61
Cl ₂ C=S=O	Reakt. mit Ar ₂ C=N ₂	Mechanismus	62
C ₆ H ₅ =N=SO	Pyrolyse (650-1000°C)	MW-Spektr.	63
BuO-S- OBu (über BuO-(SO)H)	therm. Zersetz. (130°C)	Mechanismus	64
Thiiran-1- oxide	therm. Zersetz.	Mechanismus Abfangprodukte; MW-Spektr.	65

Ebenso ist die Beteiligung von O-Atomen bei der Reaktion von COS und CS₂ mit O₂ zu SO thermodynamisch begünstigt⁶⁸⁾:



Spektroskopische Untersuchungen⁷⁰⁾ der Blitz-Photolyse von H₂S₂, SPF₃, CS₂, COS, Thiiran - allgemein als R-S formuliert - zeigen, daß die Bildung von S-Atomen auch über primär angeregte Moleküle und deren Folgereaktion zu S₂ erklärt werden kann:

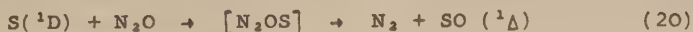


Damit wäre eine direkte Reaktion von S₂ und O₂ möglich

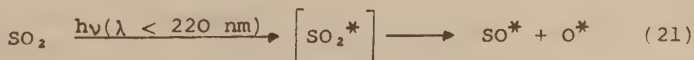


und auch wiederum thermodynamisch begünstigt, jedoch kann ihr Auftreten nach Ergebnissen von Wright⁶⁸⁾ in Gasphasenreaktionen praktisch ausgeschlossen werden.

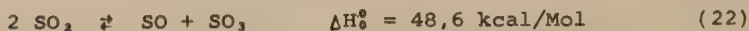
Während Reaktionen von S(³P)- und O(³P)-Atomen in der Regel zu SO im elektronischen Grundzustand (X³Σ⁻) führen, kann bei Fragmentierungsreaktionen von SO-Gruppen enthaltenen Verbindungen manchmal auch elektronisch angeregtes SO entstehen, z. B. bei der folgenden Reaktion⁵⁸⁾:



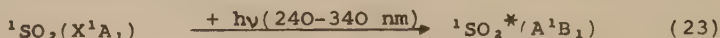
Angeregtes SO kann man auch bei der direkten Photodissoziation von SO₂ erwarten⁷¹⁾:



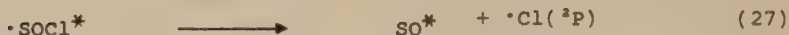
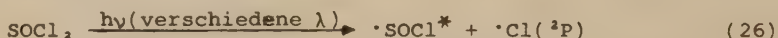
Für diese Spaltungsreaktion sind mindestens ca. 131 kcal/Mol erforderlich⁵³⁾. Die energetisch weniger aufwendige Disproportionierungsreaktion von SO₂ kann sowohl thermisch⁵³⁾



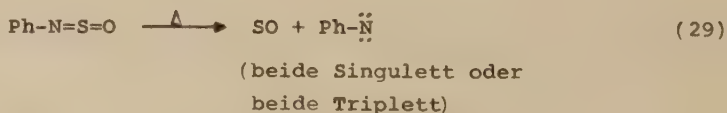
als auch photochemisch ermöglicht werden⁷¹⁾:



Verschiedene elektronisch angeregte Zustände von SO werden bei der UV-Photolyse von Thionylchlorid in einem Zweistufen-Mechanismus gebildet^{61,72)}:

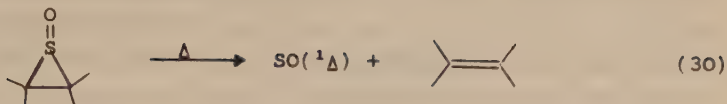


Die thermische Zersetzung der Thionylhalogenide⁵³⁾ macht deutlich, daß der Energieaufwand zur Dissoziation umso geringer ist, je labiler die SO-Gruppe gebunden ist. Auch stabile Folgeprodukte der Fragmentierungsreaktionen sollten sich günstig auswirken. Benötigt man zur Pyrolyse von N-Sulfinylanilin⁶³⁾ nach

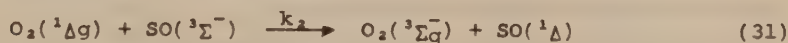


noch Temperaturen von 650-100°C, so gelingt die thermische Spaltung von Thiiran-1-oxiden schon bei Temperaturen um

100°C⁷³⁾:



Nach der Spinnerhaltungsregel sollte hier $^1\Delta\text{SO}$ entstehen, spektroskopisch nachgewiesen wurde jedoch nur $^3\Sigma^-\text{SO}^{66)}$. Diese Diskrepanz läßt sich durch sehr schnelle Desaktivierungsreaktionen des $^1\Delta\text{SO}$ (Wandstöße) erklären⁷⁴⁾, die auch bei der Energieübergangsreaktion



$$k_3 \gg k_2 \approx 2,12 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \quad (297^\circ\text{K})$$

beobachtet wird⁷⁴⁾.

2.2.2. Physikalische Eigenschaften

2.2.2.1. SO im $(\pi^*)^2$ -Zustand

Faßt man SO als gemischtes Homologes von O_2 und S_2 auf, so sollte es auch eine ähnliche Elektronenstruktur besitzen. Tatsächlich zeigen UV- und ESR-spektroskopische Untersuchungen⁵²⁾, daß der elektronische Grundzustand analog zu O_2 und S_2 ein Triplett-Zustand, nämlich $^3\Sigma^-$, ist. Die daraus zu folgernde Elektronenkonfiguration - zwei äquivalente π -Elektronen in einem zweifach entarteten, antibindenden π -Orbital - sollte Anlaß zu zwei weiteren, angeregten Zuständen mit geringen Anregungsenergien, $^1\Delta$ und $^1\Sigma^+$, geben⁷⁵⁾. Beide sind spektroskopisch bekannt⁷⁶⁾.

Aus Untersuchungen des Mikrowellenspektrums von $\text{SO}(^3\Sigma^-)$ resultiert der Kern-Gleichgewichtsabstand 1,481 Å ($r_e = 1,4809, \pm 0,0001 \text{ Å}$)⁷⁸⁾ und ein Dipolmoment von $1,55 \pm 0,02 \text{ D}$ ⁷⁸⁾

mit der Polarität $^+SO^-$. Obwohl experimentelle IR-Daten in der Literatur fehlen, kann die Valenzschwingungsfrequenz von SO, $\nu(l-O) = \Delta G_l/2 = \nu_{SO}$ aus den Schwingungskonstanten des $^3\Sigma^-$ -Zustandes, ω_e und $\omega_e x_e$ nach $\nu(l-O) = \omega_e - 2 \omega_e x_e$ mit $\omega_e = 1149,22 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 5,63 \text{ cm}^{-1}$ ⁷⁹⁾ zu:

$$\nu_{SO} \approx 1138 \text{ cm}^{-1} \text{ bzw. } \nu_{SO} \approx 1136 \text{ cm}^{-1} \text{ (1968)}^{76)}$$

berechnet werden.

Aus der Kraftkonstante der S-O-Bindung, $k = 7,94 \text{ m dyn/\AA}$ berechnet sich die Bindungsordnung zu $P_{\text{ges}} = 1,98$ ⁵²⁾. CNDO-SCF-MO-Rechnungen ⁸¹⁾ ergeben für P_{ges} den Wert 1,96, der sich aus $P_{\sigma} = 0,96$ und $P_{\pi} = 1,00$ zusammensetzt. Das Vorliegen einer SO-Doppelbindung geht auch aus der Dissoziationsenergie hervor, deren Werte in der Literatur in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode verschieden hoch ausfallen. In einer Zusammenstellung findet man folgende Variationsbreite ⁸⁰⁾:

$$\begin{aligned} D(SO) &= 5,146 \text{ eV bis } 5,429 \text{ eV} \\ &= 118,7 \text{ kcal/Mol bis } 125,2 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

Da drei Werte (von verschiedenen Autoren) sehr dicht zusammenliegen - 5,354 eV; 5,357 eV; 5,358 eV - erscheint der Wert

$$D(SO) \approx 5,356 \text{ eV} \approx 123,5 \text{ kcal/Mol}$$

vorläufig am genauesten.

Die Morse-Potentialkurven der Terme $^3\Sigma^-$ und $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$ verlaufen bei den Gleichgewichtsabständen durch ausgeprägte Minima ⁷⁶⁾, so daß SO in allen drei Zuständen ein physikalisch sehr stabiles Molekül darstellt, bezogen auf eine Dissoziation in die Atome S(3P) und O(3P). $D(SO, ^3\Sigma^-)$ wurde schon genannt, für $SO(^1\Delta, ^1\Sigma^+)$ findet man ⁷⁶⁾:

[hier ist: $D(SO, ^3\Sigma^-) = 5,43 \text{ eV} = 125,2 \text{ kcal/Mol}$]

$$D(\text{SO}, {}^1\Delta) = 4,64 \text{ eV} = 107 \text{ kcal/Mol}$$

$$D(\text{SO}, {}^1\Sigma^+) = 4,13 \text{ eV} = 95,3 \text{ kcal/Mol}$$

Jonathan^{8,2)} konnte in einem hochaufgelösten Vakuum-UV - Photoelektronenspektrum - zwei Banden eindeutig der Ionisierung von $\text{SO}({}^3\Sigma^-)$ zuordnen; die erste bei 10,34 eV, die er dem Uebergang $\text{SO}({}^3\Sigma^-) \rightarrow \text{SO}^+({}^2\Pi)$ zuschreibt (Schwingungsaufspaltung ca. 1210 cm^{-1}) und die zweite bei 14,96 eV, deren Schwingungsaufspaltung von ca. 970 cm^{-1} eine Ionisierung aus einem bindenden MO wahrscheinlich macht.

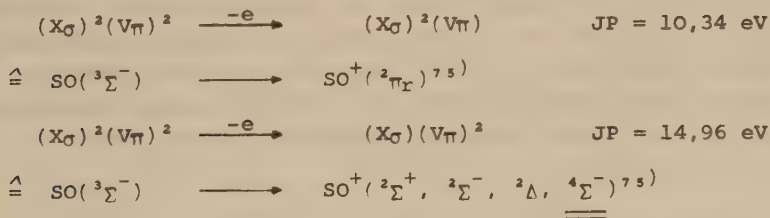
Ein Vergleich dieser Werte mit den spektroskopischen Daten der ersten beiden angeregten Triplet-Zustände von $\text{SO}(\text{A}{}^3\Pi; \text{B}{}^3\Sigma^-)$ (Tabelle 4) führt zu folgender Elektronenkonfiguration des Schwefelmonoxids im Grundzustand:

$$\text{KKL}(\text{Z}\sigma)^2(\text{Y}\sigma)^2(\text{W}\pi)^4(\text{X}\sigma)^2(\text{V}\pi)^2(\text{X}{}^3\Sigma^-; \text{a}{}^1\Delta; \text{b}{}^1\Sigma^+)$$

Mit dieser Orbitalreihenfolge lassen sich die Uebergänge bei der Ionisierung und bei der elektronischen Anregung recht vernünftig beschreiben und zueinander in Beziehung setzen.

a) Ionisierung von SO

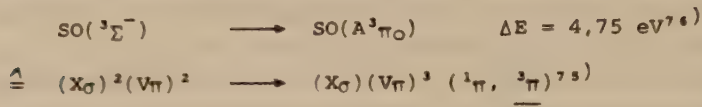
Man kann nun folgende Reaktionen aufstellen:



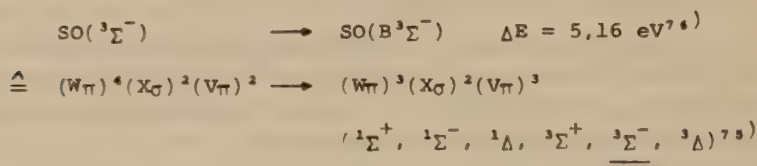
Die Energiedifferenz der Orbitale $(\text{V}\pi)$ und $(\text{X}\sigma)$ beträgt demnach 4,62 eV.

b) Elektronische Anregung von SO

Die langwelligste Anregung (Triplet-Triplett) basiert auf folgendem Uebergang:



Der zweite Uebergang beinhaltet



Nach den UV-Daten beträgt also die Orbitalenergiedifferenz zwischen (X_σ) und (V_π) 4,75 eV, was relativ gut mit dem vorhergehenden Wert von 4,62 eV übereinstimmt, und zwischen (W_π) und (V_π) 5,16 eV, d. h. zwischen (W_π) und (X_σ) 0,41 eV.

Mit diesen experimentellen Daten läßt sich nun ein halb-quantitatives MO-Schema von SO konstruieren, wobei von folgenden Annahmen Gebrauch gemacht wird: Es werden nur die äußeren s- und p-Orbitale verwendet (S: 3s, 3p; O: 2s, 2p); eine mögliche d-Orbitalbeteiligung vom Schwefelatom wird vernachlässigt, da diese für niedrige Oxidationsstufen des Schwefels noch nicht wichtig ist^(83, 84). Die Orbitalenergien der isolierten Atome wurden willkürlich den empirischen MO-Energien $(\text{W}_\pi, \text{X}_\sigma, \text{V}_\pi)$ etwas angepaßt, ausgegangen wurde jedoch von Literaturdaten:

$$\text{JP(O)} : 13,6 \text{ eV}^{(87)}; E_{2p} - E_{2s} = 17,0 \text{ eV}^{(86)}$$

$$\text{JP(S)} : 10,4 \text{ eV}^{(87)}; E_{3p} - E_{3s} = 4,5 \text{ eV}^{(88)}$$

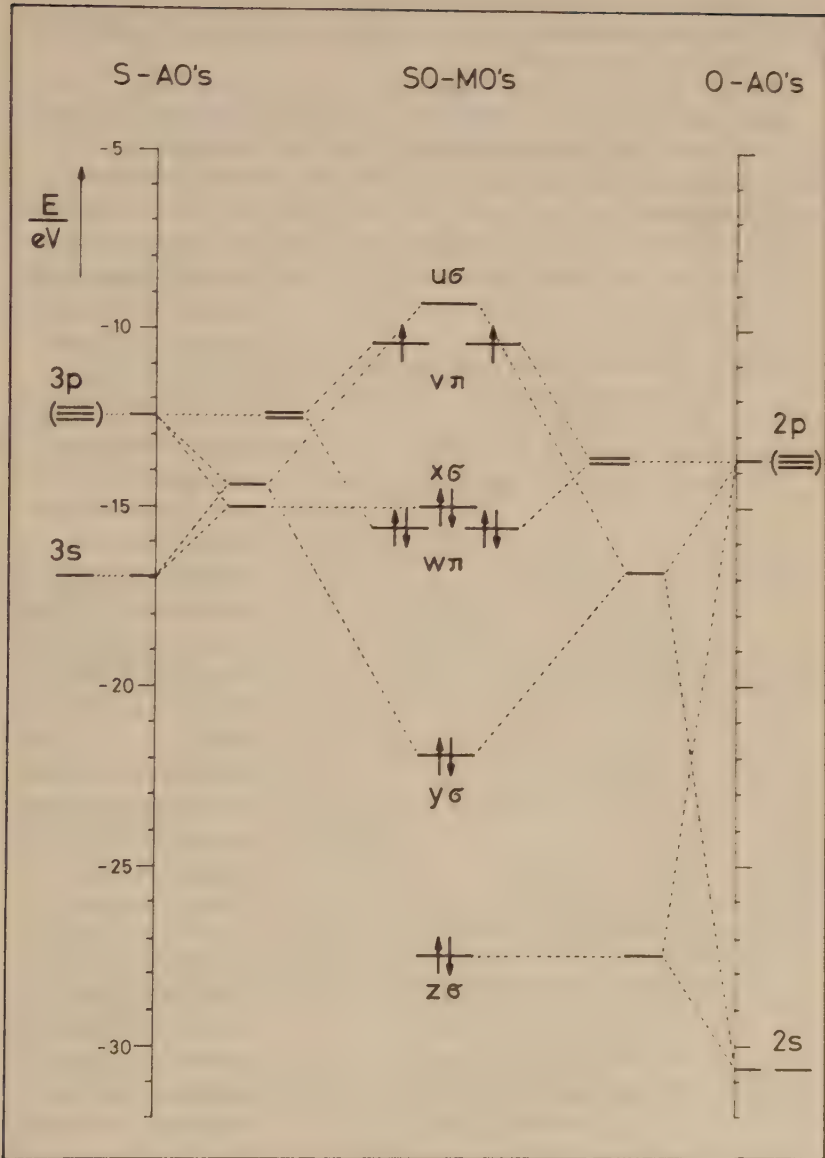
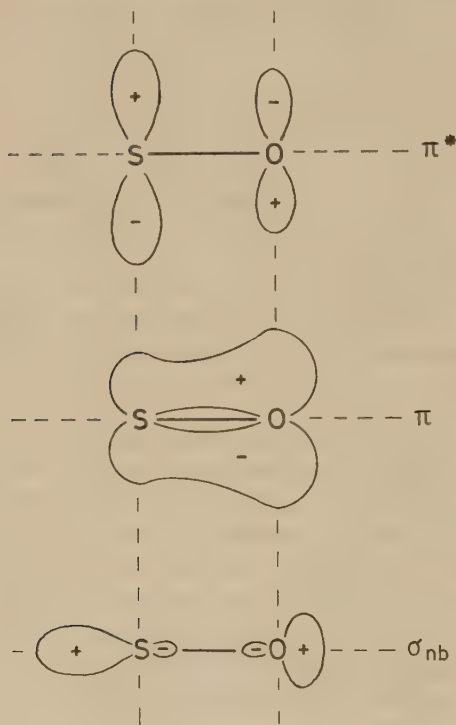


Abbildung 4: Halbquantitatives MO-Schema von Schwefelmonoxid

Die σ -MO's resultieren aus Hybridorbitalen (s, p); dabei wurde ähnlich verfahren, wie es Orchin und Jaffé am Beispiel des CO-Moleküls zeigten⁸⁸⁾.

Sieht man von den halbbesetzten π^* -Orbitalen im SO einmal ab, so ähnelt das MO-Schema des SO dem des CO-Moleküls⁸⁸⁾ und sollte sich demnach auch auf ähnliche Weise interpretieren lassen⁸⁸⁾:



Abbild. 5: Molekülorbitale von Schwefelmonoxid; ein π , ein π^* -Orbital; die einsamen Elektronenpaare σ_{nb}

Die beiden σ -Orbitale, $Z\sigma$ und $X\sigma$ zeigen nichtbindenden Charakter und sind somit als einsame Elektronenpaare aufzufassen. $Z\sigma$, das einsame Elektronenpaar am Sauerstoff, besitzt hauptsächlich 2s-Charakter und sollte wegen seiner energetisch tiefen Lage (ca. -25 bis -30 eV) nur gegenüber sehr starken Lewis-Säuren als Donororbital fungieren können.

Das Schwefelelektronenpaar, $X\sigma$, besitzt sicherlich nennenswerte 3p-Anteile und ist deswegen deutlich vom S-Atom weg in Richtung der Mole-

külachse orientiert. Es sollte daher ausgezeichnete Donoreigenschaften aufweisen, zumal es auch energetisch hoch liegt.

Eine qualitative, bildliche Darstellung der σ_{nb} -Orbitale findet sich in Abbildung 5.

Die zu erwartende und in Abb. 5 auch bildhaft formulierte Asymmetrie der Elektronendichteverteilung in den bindenden und antibindenden π -MO's (W_{π} und V_{π}) folgt aus der Energie dieser Orbitale in Relation zu den energetisch benachbarten Atomorbitalen.

In der nachfolgenden Tabelle sind noch einmal die Molekülkonstanten von $SO(^3\Sigma^-, a^1\Delta, b^1\Sigma^+)$ zusammengestellt.

Tabelle 3: Molekülkonstanten des SO in den drei Zuständen, die sich von der Grundzustand-Elektronenkonfiguration herleiten.

	$X^3\Sigma^-$	Lit.	$a^1\Delta$	Lit.	$b^1\Sigma^+$	Lit.
Termenergie $T_e [cm^{-1}]$ = Anregungen.	0 0 eV		~ 6350 $\sim 0,79$ eV	76	10509,97 1,30 eV	76
$\omega_e [cm^{-1}]$	1148,19 1149,22 1149,3	76, 79 79	- - -		1067,66 1068,66 1068,7	76, 79 79
$\omega_{exe} [cm^{-1}]$	6,12 5,63 5,70	76, 79 79	- - -		7,8 7,25 7,2	76, 79
$r_e [\text{\AA}]$	1,481	76	1,493	76	1,5002	76
$\nu(1-0)=\nu_{SO}$ $[cm^{-1}]$ (Mittelwert)	1137,3		gesch.* ~ 1080		1053,5	

Fortsetz. Tab. 3

	$X^3\Sigma^-$	Lit.	$a^1\Delta$	Lit.	$b^1\Sigma^+$	Lit.
μ [D]	$1,55 \pm 0,2$	77	$1,31 \pm 0,04$	77	berechnet: $\sim 1,15 \pm 0,1$	77
Dissoziationsenergie D_e	$5,356$ eV $5,43$ eV	80 76	$\sim 4,64$ eV	76	$4,13$ eV	76
D_e [kcal/Mol]	$123,5$ $125,2$	80 76	~ 107	76	$95,25$	76

* Dieser Wert wurde aus der Bindungslänge-Valenzfrequenz-Relation näherungsweise abgeschätzt.

2.2.2.2. Angeregte Molekülzustände des Schwefelmonoxids

Sowohl Vergrößerung des SO-Gleichgewichtabstandes r_e als auch Erniedrigung der Schwingungskonstante ω_e ⁷⁶⁾ deuten bei den angeregten Zuständen $A^3\Pi$ und $B^3\Sigma^-$ darauf hin, daß es sich hierbei um Anregung von nichtbindenden oder bindenden Elektronen in antibindende Orbitale handelt, wobei am plausibelsten ist:



Ein dritter angeregter Triplett-Zustand, C...., konnte bisher nicht beobachtet werden.

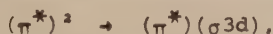
Donovan und andere⁶¹⁾ fanden im Vakuum-UV neue SO-Absorptionssysteme, die sie den Uebergängen



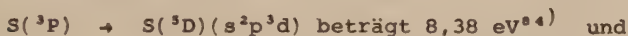
und



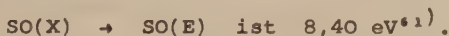
Eine Erhöhung der SO-Valenzfrequenz gegenüber der des Grundzustandes läßt vermuten, daß hier Anregungen eines anti-bindenden Elektrons in nichtbindende oder schwach bindende Orbitale vorliegen. Die Autoren schlagen daher die D- und E-Zustände als aufeinanderfolgende Mitglieder von Rydberg-Serien mit den angeregten Elektronenkonfigurationen (π^*) (σns) vor. Sehr gut denkbar wäre auch eine Anregung



denn die Promotionsenergie für



die Anregungsenergie für



In Tabelle 4 sind einige experimentelle Daten zusammengetragen.

Tabelle 4: Molekularkonstanten des Schwefelmonoxids in elektronisch angeregten Triplett-Zuständen

	$X^3\Sigma^-$	Lit.	$A^3\Pi_O$	Lit.	$B^3\Sigma^-$	Lit.	$D^3\Pi$	Lit.	$E^3\Pi$	Lit.
$T_e [\text{cm}^{-1}]$	0		38292,5	76	41628,7	76	54259	61	67746	61
$=\Delta E [\text{eV}]$	0		4,75		5,16		6,73		8,40	61
$\omega_e [\text{cm}^{-1}]$	1148,19	76	415,2*	76	630,4	76	—		—	
$\omega_{exe} [\text{cm}^{-1}]$	6,12	76	1,6*	76	4,8	76	—		—	
$\nu(O-1)$ $=\nu_{SO} [\text{cm}^{-1}]$	1136		gesch. b. ca. 800- 900		620,8	76	1254 +20	61	1220 +20	61
$r_e [\text{\AA}]$	1,481	76	1,609*	76	1,775	76	—		—	
$D_e [\text{eV}]$	5,356	80	0,68	76	1,41	76	—		—	
D_e [kcal/Mol]	123,5	80	15,7*	76	32,5	76				

* Die von Colin^{7,8)} für den $A^3\Pi_O$ -Zustand ermittelten Konstanten w_e , $w_e X_e$ (und damit ν_{SO}) und D_e zeigen eine starke Diskrepanz zu $r_e = 1,609 \text{ \AA}$ und zu den Daten des energetisch noch höher liegenden $B^3\Sigma^-$ -Zustandes! Bei der (auch im Vergleich mit Tabelle 3) durchaus vernünftig erscheinenden Bindungslänge von $1,609 \text{ \AA}$ wären Werte für $\nu_{SO} \approx 800-900 \text{ cm}^{-1}$ und für $D_e \approx 50-70 \text{ kcal/Mol}$ sicherlich realistischer. Nach einer von Gillespie^{9,1)} aufgestellten, graphischen Korrelation wäre der Bindungslänge $1,61 \text{ \AA}$ eine ungefähre SO-Valenzfrequenz von 880 cm^{-1} zuzuordnen.

2.2.3. Dimeres Schwefelmonoxid, S_2O_2

Schon seit längerer Zeit wird aus mechanistischen Ueberlegungen zur SO-Zerfallsreaktion die intermediäre Existenz eines SO-Dimeren als sehr wahrscheinlich angesehen, jedoch man^{5,2)} konnte massenspektroskopisch S_2O_2 nur in Spuren nachweisen.

Erst in jüngster Zeit gelang es Tiemann und Mitarbeitern^{9,0)}, während einer 2450 MHz-Mikrowellenentladung von SO_2 bei Drucken $> 100 \text{ mTorr}$ ein Mikrowellenspektrum von S_2O_2 aufzunehmen und daraus die Molekülstruktur zu ermitteln. Das überraschenderweise planare Molekül der Symmetrie C_{2v} , dessen strukturelle

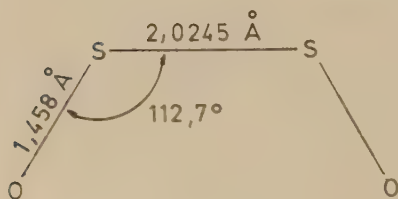


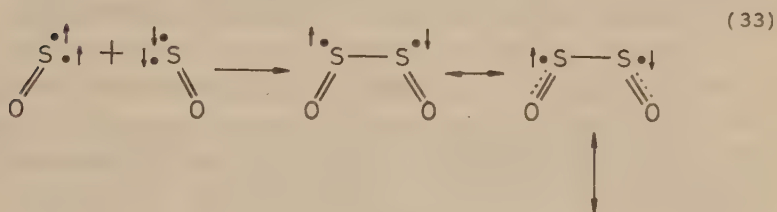
Abbildung 6: Molekülstruktur von $(SO)_2$

Daten in Abb. 6 dargestellt sind, liegt in einem Singulett-Grundzustand vor.

Damit wird folgende qualitative MO-Beschreibung der SO-Dimerisierung zu S_2O_2 nahegelegt: Die antibindenden ungepaarten π -Elektronen von zwei SO-Molekülen, die stärker am S-Atom lokalisiert sind (s. Abb. 4 u. 5)

kombinieren unter Spinpaarung, wobei durch Paarung von zwei ungepaarten Elektronen die S-S- σ -Bindung hergestellt wird und die übrig bleibenden zwei ungepaarten Elektronen ein vermutlich delokalisiertes S_2O_2 -MO unter Spinpaarung besetzen. Möglicherweise ist dieses Orbital schwach O-O-bindend und könnte somit die ungewöhnliche, planare cis-Geometrie verständlicher machen.

Mit der VB-Methode läßt sich demnach folgende Reaktion formulieren:



Man sollte daher erwarten, daß der S-S-Abstand etwa dem einer S-S-Einfachbindung entspricht. Der partielle Doppelbindungscharakter sollte sich in einer geringfügigen Verkürzung äußern. Außerdem läßt sich vorhersagen, daß der S-O-Bindungsabstand wegen des Elektronenentzuges aus antibindenden SO- π -MO's deutlich gegenüber dem im monomeren SO verkürzt sein sollte.

Ein Vergleich mit ähnlichen Molekülen in Tabelle 5 bestätigt dieses Bild.

Tabelle 5: Vergleich der Molekülgeometrie von S_2O_2 mit ähnlichen Molekülen⁹⁰⁾

Molekül	$r(\text{SO}) \text{ \AA}$	$r(\text{SS}) \text{ \AA}$	Winkel
SO	1,481	-	-
S_2O	1,4637	1,8825	$\angle \text{OSS} = 118,26^\circ$
S_2O_2	1,458	2,0245	$\angle \text{OSS} = 112,7^\circ$

Forts. Tab. 5

Molekül	$r(\text{SO}) \text{ \AA}$	$r(\text{SS}) \text{ \AA}$	Winkel
SO_2	1,43076	-	$\angle \text{OSO} = 119,33^\circ$
HSSH	-	2,055	$\angle \text{HSS} = 91,3^\circ$
S_2	-	1,889	-

Die elektronische Verarmung der S-Atome in S_2O_2 erklärt auch das hohe Dipolmoment entlang der Molekülhauptachse mit $\mu = 3,17 \text{ D}$, das um $0,25 \text{ D}$ größer ist als die Vektorsumme der einzelnen SO-Molekül-Dipolmomente. (Polarität $^+\text{S}_2\text{O}_2^-$).

Bei der Mikrowellenentladung in SO_2 -Gas führten die Autoren zwar keine quantitativen Konzentrationsmessungen durch, schätzen jedoch, daß unter optimalen experimentellen Bedingungen ca. 50 % des SO_2 zerstört werden, wobei sich ca. 20-30 % SO , 5 % S_2O_2 und 5 % S_2O bilden sollen.

Sie räumen dem S_2O_2 eine Halbwertslebensdauer von einigen Sekunden bei, die somit wesentlich größer als die des SO , jedoch kleiner als die des S_2O ist.

2.2.4. Chemische Eigenschaften des Schwefelmonoxids

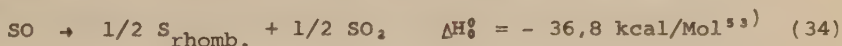
Obwohl SO physikalisch sehr stabil ist, stellt es in chemischer Hinsicht ein äußerst reaktionsfähiges biradikalisches Molekül dar.

Seine große Reaktivität läßt sich durch seinen elektronisch ungesättigten Charakter erklären, denn es besitzt nicht vollständig gefüllte Molekülorbitale und gehört damit zu den sogenannten "open shell" Molekülen. Die bei den meist sehr schnell verlaufenden Reaktionen erforderlichen kleinen Aktivierungsenergien lassen sich auf folgende elektronische Faktoren zurückführen:

- a) SO liegt in einem Triplett-Grundzustand vor, d. h. es verfügt über zwei ungepaarte Elektronen. Im Gegensatz zum O₂-Molekül, bei dem die beiden ungepaarten Elektronen symmetrisch über das Molekül verteilt sind, findet man im SO eine unsymmetrische Anordnung und die nicht gepaarten Elektronen mehr am S-Atom lokalisiert. Das SO-Molekül erhält dadurch Triplett-Carben-ähnliche Eigenschaften.
- b) Die stärker am S-Atom lokalisierten π^* -MO's können sowohl als HOMO als auch als LUMO in Erscheinung treten, wobei in letzterem Fall das sowohl energetisch als auch symmetriebezogen leicht verfügbare, nicht-bindende Elektronenpaar als Donororbital am S-Atom Verwendung finden kann.
- c) Die besonders am S-Atom und in Richtung der Molekülachse mögliche Polarisierbarkeit sowie die bestehende Polarisierung der SO-Bindung sollten sich noch zusätzlich reaktivitätssteigernd auswirken.

Es ist noch nicht sicher, ob SO hinsichtlich seines Zerfalls in die Elemente thermodynamisch stabil ist. In Abhängigkeit der Untersuchungsmethode findet man in der Literatur für die Normalbildungsenthalpie ΔH_f° Werte zwischen ca. - 3 kcal/Mol und + 2,1 kcal/Mol^{7,2)}.

Die wichtigste Reaktion von SO, die auch bei allen Prozessen dominiert, die SO erzeugen, ist sein Zerfall, d. h. seine unter Disproportionierung verlaufende Reaktion mit sich selbst^{5,2,53)}:



Vergleichende ab initio-Molekülennergie-Berechnungen von Hillier und Saunders^{5,3)} an den Paaren O₃ und O₂, SO₂ und SO ergeben als Resultat, daß die thermodynamische Stabilität von SO₂ bezüglich SO eine Konsequenz der verstärkten (mehr als doppelt so großen) S-3d-Elektronen-Beteiligung in den MO's von SO₂ darstellt.

Unter günstigen Reaktionsbedingungen (Temp. < 100°C, Druck < 100 Torr) lassen sich beim SO-Zerfall Dischwefelmonoxid und Polyschwefeloxide als intermediäre Zerfallsprodukte nachweisen²⁾.

S₂O wird vermutlich durch folgende Reaktion gebildet²⁾:

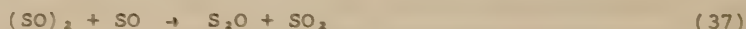


Ueber den Reaktionsmechanismus des SO-Zerfalls (Gl. 35) bestehen unterschiedliche Auffassungen.

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit macht eine Dreierstoßreaktion in jedem Falle nur wenig wahrscheinlich. Schenk und Steudel³³⁾ vermuten die Bildung eines SO-Dimeren in einem schnellen, vorgelagerten Gleichgewicht:



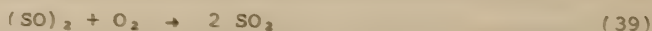
(SO)₂ soll einen, dem dimeren O₂ vergleichbaren Stoßkomplex von sehr geringer Bildungsenthalpie darstellen, dessen Lebensdauer groß genug ist, um in einer anschließenden Zweierstoßreaktion mit einem SO-Molekül nach Gl. 37 zu reagieren:



Im Einklang mit diesem Mechanismus steht die beobachtete Reaktion von SO mit Schwefeldampf (S₂), die unter weitgehender Ausschaltung der Konkurrenzreaktion 37 zu S₂O in maximal 85-proz. Reinheit führt³³⁾:

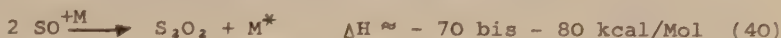


Eine analoge Reaktion mit O₂ kann allerdings



nicht beobachtet werden; möglicherweise ist sie in Relation zu Reaktion 37 zu langsam³²⁾.

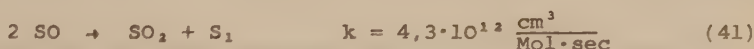
Das in den Reaktionen 36-39 formulierte SO-Dimere ist sicher nicht das kürzlich entdeckte S_2O_2 , denn dessen Bildung verläuft unter Freiwerdung der S-S-Bindungsenergie und ist daher nur in einer Dreierstoß- oder Wandreaktion denkbar:



($E_{\text{Diss.}}$ von H-S-S-H = 72 kcal/Mol⁵¹⁾)

(M = Dritter Stoßpartner oder Wand)

Kinetische Untersuchungen des SO-Zerfalls begünstigen folgende Primärreaktion⁵²⁾:



Die Bildung von S_2O läßt sich dann auf folgende Weise erklären⁶¹⁾:



Reaktion 41 gibt auch eine mögliche Erklärung für die beobachtete S_2 -Bildung⁶¹⁾:

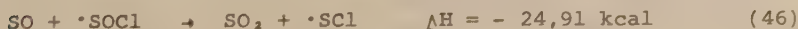


Eine Lumineszenz-Reaktion von SO mit O-Atomen ist beobachtet worden⁵²⁾:

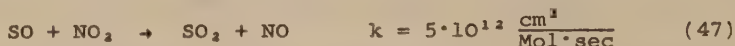


SO kann auch von anderen O-haltigen Verbindungen zu SO_2 oxidiert werden.

In kinetischen Studien des SO-Zerfalls bei der UV-Photolyse von $SOCl_2$, konnten folgende Reaktionen festgestellt werden⁶¹⁾:



Eine für quantitative Untersuchungen wichtige Reaktion läuft mit NO_2 ab. Diese Reaktion läßt sich zur Gasphasen-Titration von SO verwenden²⁾:

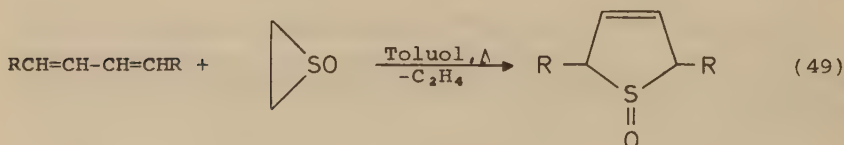


Mit N-Atomen kann SO desoxygeniert werden³⁾:

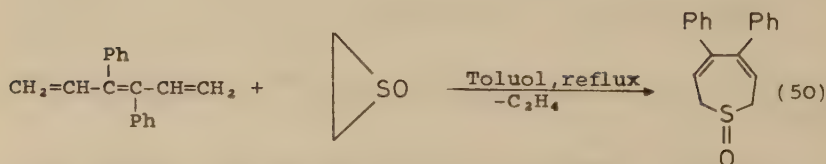


Thermisch aus Thiiran-1-oxiden²⁾ erzeugtes SO läßt sich in Lösung mit Dien⁴⁾ und Trienen⁵⁾ teilweise recht effektiv abfangen.

Mit Dienen wird folgende Cycloadditionsreaktion beobachtet⁴⁾:



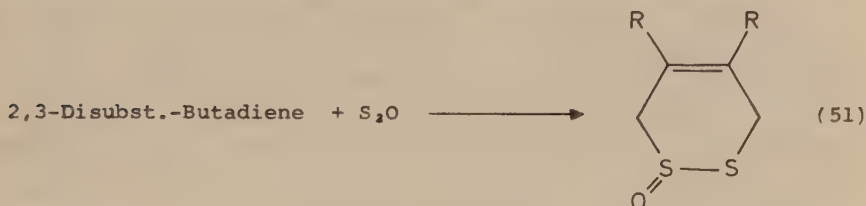
Triene reagieren ähnlich⁵⁾:



Die Ausbeuten liegen meist bei ca. 34-42 %⁴⁾, in Ausnahmefällen jedoch bemerkenswert hoch; so z. B. mit Isopren in äquimolarer Umsetzung bei 83,4 %! Es ist jedoch noch keineswegs bewiesen, daß diese Reaktionen immer über freies SO

verlaufen, denn dann wäre mit der SO-Disproportionierung als vermutlich dominierende Konkurrenzreaktion zu rechnen.

Dodson und Mitarbeiter⁹⁶⁾ konnten zeigen, daß aus Thiiran-1-oxid thermisch erzeugtes SO auch in Lösung disproportioniert, und zwar vermutlich analog zur Gasphasenreaktion 40, wobei gebildetes S₂O mit 2,3-disubstituierten Butadienen abgefangen werden kann:



2.3. Schwefelmonoxid als Komplex-Ligand in Uebergangsmetall-Komplexen

Die nunmehr bekannten, in Kapitel 2.2. erläuterten physikalischen und chemischen Eigenschaften des freien, nicht komplexierten Schwefelmonoxids sollten in Verbindung mit der allgemein theoretisch-qualitativen, in Kapitel 1.3. dargelegten Arbeitshypothese eine vorangehende Diskussion einiger komplexchemischer Aspekte ermöglichen.

2.3.1. Stabilisierung von SO durch Komplexbildung

Da der Zerfall eines einzelnen SO-Moleküls aufgrund seiner hohen Dissoziationsenergie unter normalen Bedingungen sehr unwahrscheinlich ist, sollte eine kinetisch stabile Fixierung eines SO-Moleküls in einer Uebergangsmetallkoordinationssphäre und die damit verbundene, wirksame Isolierung gegen weitere SO-Moleküle eine Disproportionierungsreaktion, an der ja zwei

oder drei SO-Moleküle beteiligt sein müssen, in ausreichendem Maße verhindern.

Ein Mono-SO-Komplex wird demnach thermodynamisch stabil sein. Die Isolierung eines Mono-SO-Komplexes kann aber nur dann gelingen, wenn die Aktivierungsenergie der Komplexdissoziation in freies SO genügend groß ist, d. h. wenn der Komplex durch eine ausreichend feste Metall-SO-Bindung kinetisch stabil ist.

In einem, in fester Form isolierten SO-Komplex, in welchem sich die Komplexmoleküle oder -ionen an ihren Gitterplätzen befinden und somit räumlich voneinander getrennt sind, ist daher ein Aufeinandertreffen mehrerer SO-Liganden nicht mehr zu befürchten und die Lebensdauer bei Abwesenheit interner (andere Komplexliganden) und externer (z. B. O₂ der Luft) Reaktionspartner als praktisch unbegrenzt anzusehen.

Die dennoch in Lösung mögliche, durch Komplex-Zusammenstöße induzierbare SO-Disproportionierung kann durch Einführen stark raumerfüllender Liganden, wie Trialkyl- oder Triarylphosphinen, aus sterischen Gründen weitgehend eingeschränkt werden.

Weiterhin kann man erwarten, daß aus dem typischen, koordinativen Bindungsmechanismus in Uebergangsmetall-Komplexen eine erhebliche kinetische Stabilisierung des koordinierten SO-Moleküls resultiert, die sich in einer Herabsetzung der Reaktivität äußern sollte.

Dies läßt sich leicht begründen: In Analogie zu den diamagnetischen O₂-Komplexen von d⁸ und d¹⁰-Metallen¹²⁾ kann man auch in SO-Komplexen eine, durch Anwesenheit des Uebergangsmetalls hervorgerufene, Spinpaarung der im freien SO ungepaarten Elektronen (in den entarteten π^* -MO's) vermuten. Es lassen sich hierbei zwei Spinpaarungsmechanismen diskutieren:

In der Koordinationssphäre des Metalls wird die Entartung der π^* -MO's des freien Schwefelmonoxids aufgehoben und die beiden Elektronen mit vorher parallelem Spin besetzen das energetisch stabilere SO-MO unter Spinpaarung.

Durch Kombination der höheren Molekülorbitale des Schwefelmonoxids mit entsprechenden Orbitalen des Komplexrestes entstehen unter Neuorientierung über das gesamte System ausgedehnte Orbitale, die die beiden ungepaarten Elektronen unter Spinpaarung aufnehmen können.

Denkbar ist auch eine Mischung beider Mechanismen. Eine vollständige Spinpaarung von nichtlinearen Systemen mit mehr als zwei Atomen und gerader Elektronenzahl wird auch von dem Jahn-Teller-Theorem⁹⁷⁾ gefordert. Neben der Aufhebung des elektronisch ungesättigten Charakters erlangt das komplex gebundene SO auch eine hinreichende koordinative Absättigung, denn die im freien SO reaktiven Orbitale - die Donororbitale σ_{nb} oder π_b und die Acceptororbitale π_{ab}^* - werden zur Bildung der Metall-SO-Bindung verwendet und somit für weitere Reaktionen wesentlich weniger leicht zugänglich.

Wegen der unsymmetrischen Elektronendichteverteilung der oberen Schwefelmonoxid-MO's (π_b , σ_{nb} , π_{ab}^*) resultiert aus dem Komplexbindungsmechanismus (σ -Donorbindung, π -Rückbindung) auch ein Elektronendichte-Transfer und damit eine Veränderung des Dipolmoments im koordinierten SO, was wiederum eine veränderte Reaktivität zur Folge hat.

Während SO in einem Mono-SO-Komplex bezüglich seines Selbstzerfalls thermodynamisch stabil ist, kann man die entsprechende thermodynamische Stabilität in Bis-SO-Komplexen und insbesondere in Tris-SO-Komplexen nicht mehr voraussetzen.

In einem Bis-SO-Komplex wären folgende intramolekulare Disproportionierungsreaktionen mit in freiem Zustand beobachteten Reaktionsenthalpien⁵³⁾ denkbar:



Zwei SO-Liganden wären demnach hinsichtlich eines intramolekularen Zerfalls in S_2O - und O-Atome thermodynamisch stabil und bezüglich eines Zerfalls in SO_2 und S-Atome thermodynamisch instabil.

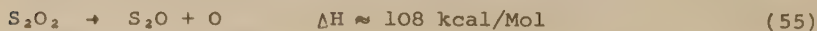
Da sich jedoch die Reaktionsenthalpien der Reaktion innerhalb der Koordinationssphäre von denen der Reaktion im freien Zustand unterscheiden sollten, sind zwei SO-Liganden möglicherweise auch in Bezug auf eine Disproportionierung in SO_2 und S stabil, wobei dies letztlich von der Relation der Bindungsstärken zwischen dem Metall und den SO-Liganden bzw. den entstehenden SO_2 und S-Liganden abhängt.

Zwei voneinander unabhängige, am selben Metall koordinierte SO-Liganden erscheinen nur dann als möglich, wenn sie zueinander in trans-Stellung stehen. Stehen zwei SO-Liganden zueinander in cis-Stellung, z. B. durch leicht erfolgende cis-trans-Umwandlung oder aus der Darstellung heraus, so sind sowohl aus sterischen als auch energetischen Gründen die besten Voraussetzungen zur Dimerisierung zu einem koordinierten S_2O_2 -Liganden gegeben, zumal auch die Dreierstoß- oder Wandreaktionsbedingung nicht mehr erforderlich ist, denn die geschätzte, frei-

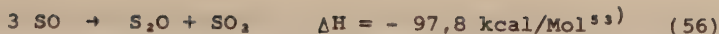


werdende S-S-Bindungsenergie von ca. 75 kcal/Mol kann vom Komplexrest übernommen werden.

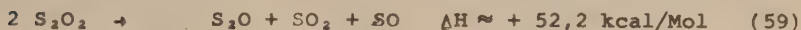
Zwei SO-Liganden sind demnach thermodynamisch instabil im Hinblick auf die Dimerisierung zu S_2O_2 ; S_2O_2 ist nun jedoch bezüglich einer Disproportionierung in SO_2 und S, bzw. S_2O und O thermodynamisch stabil: (Zur Berechnung von ΔH wurde $D(\text{S}_2\text{O}_2) \approx 75 \text{ kcal/Mol}$ verwendet)



Sehr wahrscheinlich ist die mögliche Anzahl von, am selben Zentralatom koordinierten SO-Gruppen (entweder isoliert oder in Form von S_2O_2) auf zwei beschränkt, denn beim Hinzukommen eines dritten SO-Liganden sind die Bedingungen zur exothermen Disproportionierung in SO_2 und S_2O gerade erfüllt und ein Tris-SO-Komplex oder ein $\text{SO-S}_2\text{O}_2$ -Komplex in jedem Falle thermodynamisch instabil:



Sollte es jedoch präparativ möglich sein, einen Bis-S₂O₂-Komplex zu synthetisieren, ohne daß eine (S₂O₂ + SO)-Komplezzwischenstufe durchlaufen wird, so könnte nach Gl. 58 und 59 ein solcher, formal vier SO-Gruppen enthaltender Komplex thermodynamisch stabil und möglicherweise isolierbar sein:



2.3.2. Ligandeneigenschaften des Schwefelmonoxids

Schwefelmonoxid sollte aufgrund der Symmetrie und Energie seiner Molekülorbitale zu verschiedenen Typen von Ligandenbindungen befähigt sein. Der größeren Uebersichtlichkeit halber sollen nur Mono-SO-Komplexe erläutert werden, denn man kann davon ausgehen, daß auch bei Bis-SO-Komplexen die gleichen Bindungsprinzipien wirksam sind.

2.3.2.1. Einkernige Mono-SO-Komplexe

2.3.2.1.1. Lineare "end-on"-Bindung über das S-Atom

Symmetrie, räumliche Verfügbarkeit und Eigenschaft als SO-HOMO von σ -Symmetrie machen das X_σ (σ_{nb})-Orbital zu einem sehr gut geeigneten σ -Donororbital, das mit nicht besetzten Metallorbitalen (LUMO's) von σ -Symmetrie (d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$) in Wechselwirkung treten kann. Die ebenfalls stärker am S-Atom lokalisierten, einfach besetzten, entarteten und antibindenden $v\pi$ (π^*)-SO-MO's von π -Symmetrie können nun als äquivalente π -Acceptororbitale fungieren, indem sie aus zwei äquivalenten, besetzten Metallorbitalen (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) von π -Symmetrie Elektronendichte übernehmen.

Da also sowohl das σ -Donor- als auch die π -Acceptororbitale hauptsächlich am koordinierenden S-Atom lokalisiert sind, kann der synergetische Effekt besonders wirksam werden und zu einer stabilen Metall-SO-Bindung führen. Nehmen beide π^* -Acceptororbitale (π_x^* u. π_y^*) in gleichem Ausmaß an der Rückbindung teil, so sollte man eine lineare Metall-S-O-Anordnung

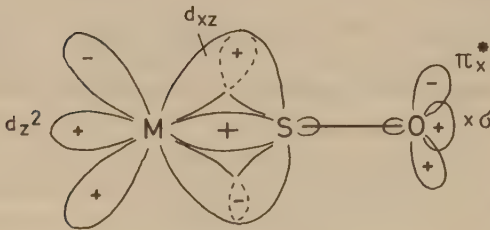


Abbildung 7: Die Molekülorbitale einer linearen M-SO-Bindung (in xz-Ebene)

erwarten. Die an der M-S-O-Bindung in der xz-Ebene beteiligten MO's sind in Abbildung 7 schematisch angedeutet. Die π -Rückbindung in der zy-Ebene stelle man sich senkrecht auf der Zeichenebene vor. Eine lineare Metall-Ligand-Anordnung findet man in allen binären $\text{CO}^{1,9)}$, $\text{CS}^{1,9,28-33)}$, $\text{NO}^{1,9)}$ (formal vom NO^+ ab-

geleiteten) Komplexen und in dem weitaus größten Teil der $\text{N}_2^{1,4)}$ -Komplexe, und man vermutet demnach bei allen Komplexen dieser Art den gleichen, oben erläuterten Bindungsmechanismus.

Durch einen Vergleich der Orbitalenergien der σ -Donor- und π^* -Acceptororbitale kann man nun die relativen Donor- und Acceptoreigenschaften des Schwefelmonoxids bei einer linearen "end-on"-Bindung abschätzen. In Tabelle 6 sind die entsprechenden Daten der genannten Beispiele zusammengestellt. Zusätzlich werden noch die Energien der bindenden π -Orbitale genannt.

Tabelle 6: Orbitalenergien der σ -HOMO's und π^* -LUMO's bzw. π^* -SO-MO's und der bindenden π -Orbitale von SO, CO, CS, NO, N₂.

	σ -HOMO $\bar{\chi}_\sigma$ o. σ_g	Lit.	π^* -LUMO V_π o. π_g	Lit.	π -HOMO W_π o. π_u	Lit.
SO	-14,96 eV	82	-10,34 eV	82	-15,50 eV	76
CO	-14,0 eV	14,99	- 6,0 eV	14	-16,53 eV	99
CS	-11,33 eV	99	- 6,51 eV	50	-12,79 eV	99
NO	-16,56 eV	100	- 9,27 eV	100	-15,65 bis -17,59 für verschied. ³ Terme	100
N ₂	-15,58 eV	14,99	- 7,0 eV	14	-17,1 eV -16,7 eV	14 99

Für NO⁺ sind aus der Literatur keine Daten verfügbar.

Noch übersichtlicher wird der Vergleich, wenn man die Orbitale in einem Energiediagramm graphisch darstellt (Abbild. 8).

Aus dem Diagramm ist unschwer zu entnehmen, daß aufgrund der Orbitalenergien folgende Reihen mit abnehmender σ -Donorfähigkeit und π -Acceptorfähigkeit aufgestellt werden können:

(Die Orbitalenergien von NO⁺ sind nicht bekannt; es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie um einige eV - vielleicht 2-4 eV - unter den NO-Orbitalenergien liegen)

σ -Donoreigenschaften:



π -Acceptoreigenschaften:

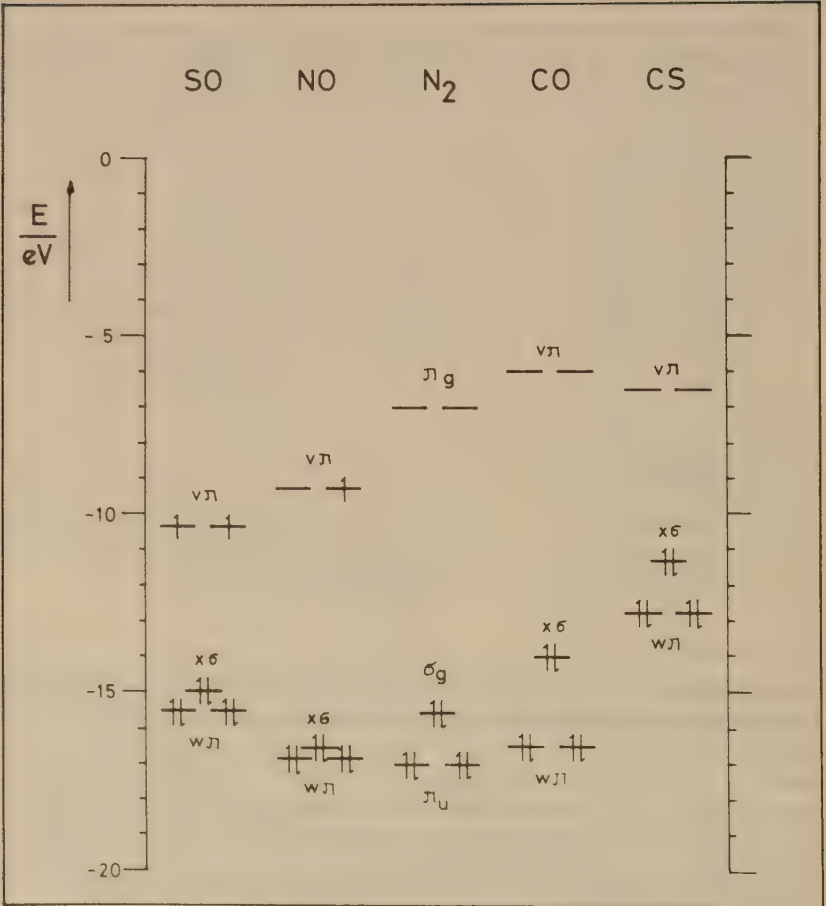
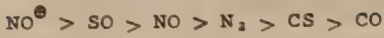


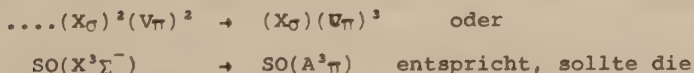
Abbildung 8: Orbitalenergien der oberen MO's von SO und verwandten Komplex-Liganden.

Das Schwefelmonoxid sollte danach in linearer "end-on"-Komplexbindung günstige und ausgewogene Ligandeneigenschaften aufweisen. Seine σ -Donoreigenschaften sind vergleichbar denen des Kohlenmonoxids und seine π -Acceptoreigenschaften sogar besser als die des Stickstoffmonoxids; übertroffen werden diese nur noch von dem Nitrosylkation.

Die σ -Donor-plus π -Acceptorfähigkeiten ($\sigma + \pi$) ähneln denen des CS-Moleküls und dürften größer sein als die von CO, so daß man stabile SO-Komplexe erwarten kann.

Im Gegensatz zu NO^+ , N_2 , CS, CO, deren π^* -MO's unbesetzt sind, und somit auch mit zweifach besetzten Metall- d_{xz} und d_{yz} - π -Donororbitalen energetisch sehr günstige Wechselwirkungen eingehen können, findet man die π^* -MO's im Schwefelmonoxid schon jeweils einfach besetzt. Wechselwirkungen mit entarteten, doppelt besetzten Metall- π -Donororbitalen - d_{xz}^2 und d_{yz}^2 - sind zwar immer noch exergonisch, jedoch energetisch weniger begünstigt als Kombinationen mit entarteten, einfach besetzten Metall- π -Donororbitalen - d_{xz}^1 und d_{yz}^1 . Man sollte also die lineare "end-on"-Komplexbindung bevorzugt dann antreffen, wenn das Metall neben unbesetzten σ -Acceptorbitalen über entartete, nur einfach besetzte π -Donororbitale verfügt, z. B. in oktaedrischen d^3 - und d^4 -Komplexen, obwohl natürlich hier die π -Donorfähigkeiten des Metalls wegen der relativ kleinen d-Elektronenzahl eingeschränkt sind.

Da die koordinative Anregung des SO bei dem linearen "end-on"-Bindungsmechanismus der elektronischen Anregung



SO-Valenzfrequenz (im IR) des koordinierten Schwefelmonoxids in Richtung ν_{SO} von freiem $\text{SO}(A^3\Pi)$ verschoben sein und damit zwischen 1136 cm^{-1} und ca. 880 cm^{-1} liegen (siehe Tabelle 4 und Anmerkungen dazu). Da jedoch aus Stabilitätsgründen ein

Mindestmaß an σ -Donor- und π -Rückbindung vorhanden sein muß, sollte das IR-Intervall kleiner sein, wobei ein ν_{SO} -Intervall von ca. 1000 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} nicht unrealistisch erscheint.

Die bisherigen Betrachtungen sind jedoch stark idealisiert und beinhalten, daß die beiden, räumlich senkrecht aufeinanderstehenden π -Orbital-Paare (π_x^* , π_y^* ; d_{xz} , d_{yz}) simultan miteinander in Wechselwirkung treten, so daß ihre Entartung zu keinem Zeitpunkt der Bildung der π -Rückbindung aufgehoben wird. Weiterhin wird vorausgesetzt, daß kein Netto-Charge-transfer erfolgt, der ebenfalls die Entartung aufheben könnte.

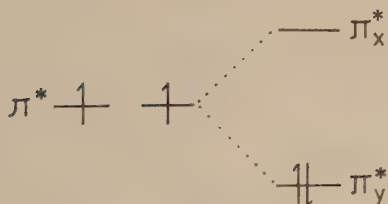
Sind diese Voraussetzungen jedoch nicht mehr gegeben, so besteht für das System M-SO auch keine Veranlassung mehr, die lineare Anordnung beizubehalten.

2.3.2.1.2. Gewinkelte "end-on"-Bindung über das S-Atom

Ein Netto-charge-transfer ist typisch für komplex gebundene NO-Gruppen und man weiß, daß die Bindungswinkel der M-NO-Einheiten zwischen 180° und 120° variieren können¹⁰³⁾. Dabei führt man die lineare Gruppierung auf die Anwesenheit von NO^+ -Liganden zurück^{104, 98)} und erklärt das Vorliegen von MNO-Winkeln von ca. 120° durch komplex gebundene NO^- -Liganden.¹⁰⁴⁾ Neuere MO-theoretische Untersuchungen¹⁰¹⁻¹⁰³⁾ zeigen jedoch, daß dieses Problem nicht so einfach zu erklären ist und der Bindungswinkel von M-NO von einer Reihe Faktoren in recht komplexer Art und Weise abzuhängen scheint.

Außer formalen NO^- -Komplexen mit M-NO-Winkeln von ca. 120° kennt man auch vom O_2 -Molekül, das wiederum mit NO^- und SO valenzisoelektronisch ist, eine Reihe von Co(II)-Chelat-Komplexen¹²⁾, in welchen das O_2 -Molekül in einer gewinkelten (ca. 120°) end-on-Bindung vorliegt. Die von Griffith¹²⁾ entwickelte Bindungsvorstellung für O_2 -Liganden

sollte sich auch auf das "Homologe", isoelektronische Schwefelmonoxid übertragen lassen: Danach kann im Einflußbereich des elektrischen Feldes eines Uebergangsmetallatoms oder -ions die Entartung der π^* -SO-Orbitale aufgehoben werden, wobei unter Umständen die Energiedifferenz zwischen



π_y^* und π_x^* größer als die Spinpaarungsenergie werden kann und die beiden Elektronen das energetisch tiefere π_y^* -Orbital unter Spinpaarung besetzen können.

Das solcherart gestörte SO-Elektronensystem nimmt unter Neuorientierung eine Elektronenkonfiguration an, die man einem SO-Valenzzustand zuordnen würde, und die eine dem Aethylen ähnliche Orbitalorientierung aufweist. Das Elektronensystem läßt sich qualitativ auf folgende Weise beschreiben:

Die Orbitale ψ_σ und ψ_{π_x} repräsentieren die SO- σ - und SO- π -Bindung, das antibindende $\psi_{\pi_x}^*$ -Orbital stellt das niedrigste, unbesetzte Orbital dar. Durch Linearkombination der ψ_σ - und ψ_{π_x} Orbitale mit den jeweils zweifach besetzten ψ_{π_y} und ψ_{π_y} entsteht ein Satz von vier "lone pair"-Orbitalen. Je zwei sind am Schwefelatom und zwei am Sauerstoffatom lokalisiert und in der zy -Ebene von den Atomen weg in den Raum gerichtet, wobei die Winkel zwischen am selben Atom befindlichen Elektronenpaaren ca. 120° betragen. In Abbild. 9 ist dies bildlich dargestellt. Ueber die Energien der neu gebildeten Orbitale können keine genauen Aussagen gemacht werden.

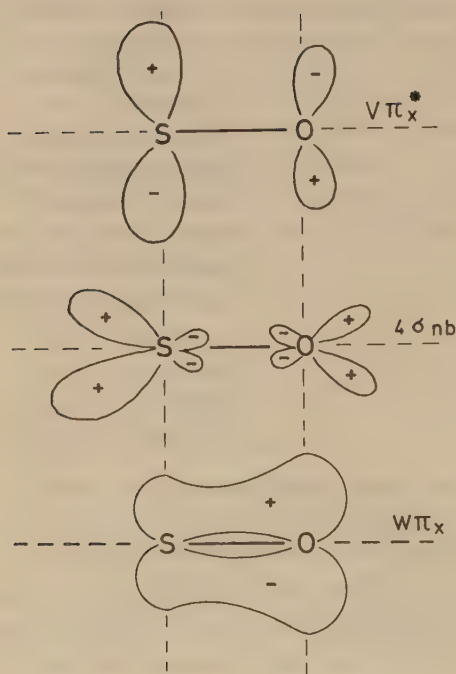
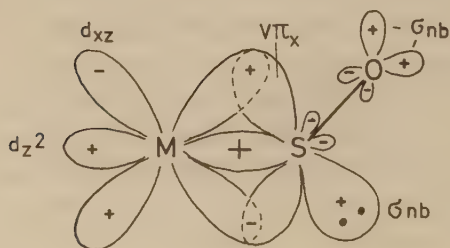


Abb. 9: Die oberen Molekülorbitale des SO im "Valenzzustand"



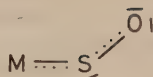
Ebenso wie im SO sind auch im SO_V^*) sowohl das σ -Donor-orbital als auch das nun unbesetzte π -Acceptororbital im wesentlichen am S-Atom lokalisiert, wodurch auch hier günstige Voraussetzungen für eine Ligandenbindung bestehen.

Da nur eines der beiden S-lone-pairs mit einem Metall σ -Acceptororbital (ein unbesetztes d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$ -Orbital) in Wechselwirkung treten kann, resultiert für die M-SO-Bindung ein Bindungswinkel von ca. 120° . Aus Abb. 10 ersieht man, daß die π -Rückbindung durch Kombination eines besetzten Metall- π -Orbitals (d_{xz}) mit dem unbesetzten SO- π -Orbital ($V\pi_x^*$) möglich ist.

Abb. 10: Die Molekülorbitale einer gewinkelten M-SO-Bindung;
 $\angle \text{MSO} \approx 120^\circ$

*) SO_V bedeutet SO im "Valenzzustand"

Die gebildete M-SO-Gruppierung läßt sich nach der VB-Methode folgendermaßen formulieren:



Sie ähnelt daher in ihrer Struktur schon bekannten, ebenfalls formal gewinkelte SO-Gruppen enthaltenden Verbindungen wie SO_2 ($\angle \text{OSO } 119,5^\circ$ ⁸³⁾), S_2O ($\angle \text{SSO } 118,3^\circ$ ¹⁰⁶⁾) und HNSO ($\angle \text{NSO } 120,3^\circ$ ¹⁰⁵⁾).

Die Ligandeneigenschaften des Schwefelmonoxids im "Valenzzustand" unterscheiden sich von denjenigen des nichtaktivierten Schwefelmonoxids:

Die σ -Donorfähigkeit von SO_v ist je nach Ausmaß der Energieerhöhung des $\text{S-}\sigma_{\text{nb}}$ -Orbitals verbessert und die π -Acceptorfähigkeit analog dazu verringert, so daß die ($\sigma + \pi$)-Ligandenfähigkeit nach Abb. 8 etwa zwischen denen von CO und CS eingeordnet werden kann. Man sollte also auch von gewinkelt gebundenen SO-Liganden recht stabile Komplexe erwarten.

Die SO-Valenzfrequenz in solchen Komplexen dürfte ebenfalls unter dem Wert des freien Schwefelmonoxids liegen, jedoch weniger stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben sein als in linear gebundenen SO-Liganden. Zum einen ist zu vermuten, daß das als nichtbindend formulierte S-lone-pair schwach antibindenden Charakter hat, zum anderen steht nur ein π -Acceptororbital für eine Rückbindung zur Verfügung.

Ein zu erwartender Frequenzbereich für die SO-Valenzschwingung $\nu(\text{SO})$, von ca. 1100 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} erscheint daher plausibel, zumal in diesem Bereich viele Thionylverbindungen R-SO-R mit wenig elektronegativen Resten R (z.B. $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) starke ν_{SO} -Absorptionen aufweisen¹⁰⁷⁾.

Die elektronischen Voraussetzungen, die sich an die gewinkelte SO-Ligandenbindung knüpfen, sind sicherlich in vielen oder den meisten Metallkomplexen realisiert: Am Uebergangsmetall muß ein LUMO von σ -Symmetrie (nicht besetztes p_z , d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$ -Orbital) und nur ein HOMO von π -Symmetrie (besetztes d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -Orbital) zur koordinativen Bindung vorhanden sein.

Daher sollte der gewinkelte ($\sim 120^\circ$) end-on-Bindungstyp für S-gebundene SO-Liganden den Regelfall und die lineare end-on-Verknüpfung den Ausnahmefall darstellen.

2.3.2.1.3. Edge-on (side-on)-Bindung eines SO-Liganden

Zusätzlich zu den end-on-Bindungstypen wäre für einen SO-Liganden auch eine edge-on-Bindung denkbar, wie man sie in vielen O_2 - und den bisher bekannten S_2 -Komplexen vorfindet^{12, 25, 36, 37}). Dieser side-on-Bindungstyp, bei dem formal ein Metall-Ligand-Dreiring entsteht, resultiert aus einem von end-on-Bindungen verschiedenen Bindungsmechanismus:

Anstelle eines besetzten, nicht- oder schwach antibindenden σ -MO's stellt hier ein besetztes, bindendes π -MO (z. B. π_x oder π_y) die σ -Donorbindung zum Metall her und die π -Rückbindung erfolgt aus besetzten π -Metallorbitalen

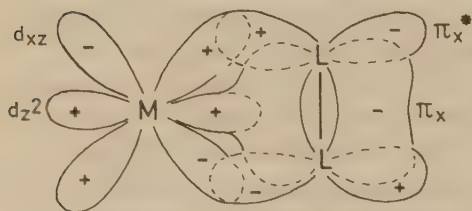


Abbildung 11: Die Molekülorbitale einer side-on-Komplexbindung

(d_{xz} oder d_{yz}) in die antibindenden Ligand-MO's (π_x^* oder π_y^*). Eine allgemeine bildhafte Darstellung wird in Abb. 11 gezeigt. Da im SO der Energieabstand zwischen dem $X\sigma$ - und $W\pi$ -Orbital nur ca. 0,5 eV beträgt (siehe Abb. 8), sollte der side-on-Bindungstyp aus energetischen Gründen durchaus möglich sein. Die Orbitalsymmetrien der betei-

ligten π -Orbitale (das bindende $W\pi$ -Orbital ist stärker am O-Atom und das $V\pi^*$ -Orbital stärker am S-Atom lokalisiert) sprechen primär aber eher gegen diese Möglichkeit der SO-Komplexbindung, da zumindest am Beginn der Bildung der Metall-SO-Bindung unsymmetrische Überlappungsverhältnisse vorliegen,

die wiederum eine symmetrische Metall-SO-Dreiring-Orientierung störend beeinflussen können.

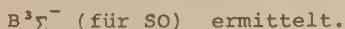
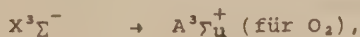
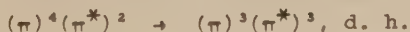
Man sollte jedoch bedenken, daß der während der Bindungsbildung formal erfolgende Elektronendichteübergang $\pi \rightarrow \pi^*$ eine negative Ladungsverschiebung vom O-Atom zum S-Atom beinhaltet, so daß die anfangs noch relativ ausgeprägte Polarität $^+SO^-$ mit zunehmender Bindungsstärke vermindert wird und damit auch die Ueberlappingsverhältnisse synchron dazu symmetrischer werden. Man kann demnach die Existenz von Komplexen mit side-on-gebundenem Schwefelmonoxid durchaus in Erwägung ziehen.

Ein Vergleich der π - und π^* -Orbitalenergien von SO, O₂ und S₂ in Tabelle 7 und Abb. 12 zeigt, daß die energetischen Voraussetzungen für side-on gebundenes SO recht günstig sind.

	π -HOMO $\bar{W}_\pi, \pi_u$	Lit.	π^* -LUMO V_π, π_g	Lit.	ΔE
SO	-15,5 eV	76	-10,34 eV	82	5,16 eV
S ₂	-13,3 eV	50	- 9,36 eV	109	3,95 eV
O ₂	-17,05 eV	50	-12,2 eV	87	4,85 eV

Tabelle 7: π - und π^* -Orbitalenergien von SO, S₂ und O₂

Anmerkung: Die Energiedifferenz von π -HOMO - π^* -LUMO wurde aus den Anregungsenergien des Elektronenübergangs



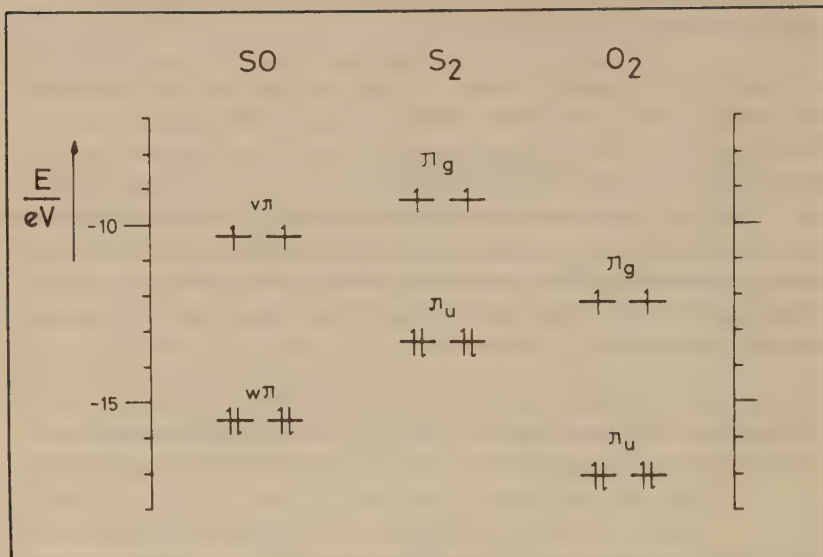


Abbildung 12: Orbitalenergien der π - und π^* -Molekülorbitale von SO, S₂ und O₂

Nach Abb. 12 liegen nach energetischen Gesichtspunkten die π -Donoreigenschaften von SO etwa zwischen denen von O₂ und S₂. Analoges gilt für die π -Acceptoreigenschaften von SO. Die Energiedifferenz der Grenzorbitale ist im SO am größten (siehe Tabelle 7); dies könnte bedeuten, daß der side-on-Bindungstyp in der SO-Komplexchemie eine wesentlich geringere Rolle spielt als in der Chemie der S₂- und O₂-Komplexe. Die bei einer side-on-Koordination von SO stattfindende Elektronendichteübertragung ist vergleichbar dem elektronischen Anregungsschritt



in Termsymbolen ausgedrückt:



Da hierbei ein Elektron aus einem bindenden in ein anti-bindendes Orbital übergeht, liegt die SO-Valenzfrequenz im $B^3\Sigma$ -Zustand mit $620,8 \text{ cm}^{-1}$ ⁷⁶⁾ (siehe auch Tabelle 4) entsprechend niederfrequent, und man sollte deshalb auch bei einem side-on-SO-Liganden eine starke Verschiebung von ν_{SO} zu kleineren Wellenzahlenerwarten, verglichen mit freiem SO und end-on- gebundenen SO-Liganden.

Ein Erwartungsbereich für ν_{SO} von side-on gebundenen SO-Liganden von ca. 800 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} ist daher nicht unwahrscheinlich.

Eine IR-spektroskopische Unterscheidung von end-on- und edge-on-gebundenen SO-Gruppen erscheint demnach möglich; schwierig wird es dagegen sein, an Hand der SO-Valenzfrequenz zu entscheiden, ob ein linearer oder gewinkelter end-on-Bindungstyp vorliegt, da sich deren Absorptionsintervalle durchaus überlappen können.

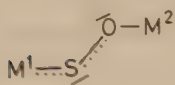
2.3.2.2. Mehrkernige Komplexe mit SO-Brückenliganden und Bis-SO-Komplexe

Aus den im letzten Kapitel (2.3.2.1.) aufgezeigten, in ein-kernigen SO-Komplexen denkbaren Bindungsmechanismen lassen sich eine Reihe von Bindungstypen in mehrkernigen Komplexen ableiten, die das SO als polyfunktionellen Brückenliganden beinhalten:

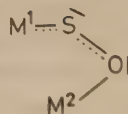
a) Lineare S, O-Verbrückung



b) Nichtlineare S, O-Verbrückung

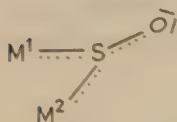


trans-Konfiguration

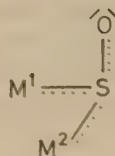


cis-Konfiguration

c) Nichtlineare S-Verbrückung

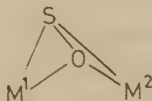


trigonal-planar



trigonal-pyramidal

d) Gewinkelte side-on-Verbrückung



verzerzt-tetraedrisch

Die Bindungsverhältnisse sollen hier nicht weiter diskutiert werden; aber auch ohne ausführliche Bindungsbeschreibung legen die skizzierten Struktur-Darstellungen nahe, daß die SO-Valenzfrequenzen der SO-Brückenliganden zu noch niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein sollten.

Eine weitere, noch größere Anzahl von verschiedenen Möglichkeiten für komplex gebundene SO-Gruppen ergibt sich in Bis-SO-Komplexen, indem man die bisher erörterten Bindungsprinzipien gleichartig oder gemischt miteinander kombiniert.

2.3.3. Mögliche Wege zur präparativen Darstellung von Schwefelmonoxid-Komplexen.

Durch Anwendung des Mason'schen Konzepts der Aktivierung koordinierter Molekülliganden (Kapitel 1.3.3.) fällt es nun nicht schwer, die endergonischen Reaktionen (in Kapitel 2.2.1. aufgeführt) die zur Bildung von freiem Schwefelmonoxid führen, auf Reaktionen an entsprechenden, die gewünschten Ausgangsmoleküle enthaltenden Uebergangsmetall-Komplexe zu übertragen.

Ausgehend von der Einteilung der verschiedenen Reaktionstypen, die zur Bildung von SO führen (Kapitel 2.2.1.), kann man unter Verwendung der in Tabelle 2 genannten Beispiele zwei Hauptgruppen von Komplexreaktionen formulieren, bei denen die Chance einer SO-Komplexbildung besteht.

2.3.3.1. Partielle Oxidation von Schwefel-Komplexen

Man kennt aus der organischen Schwefelchemie eine Reihe von Oxidationsmitteln, die Schwefelverbindungen selektiv zur Sulfoxidstufe oxidieren¹¹⁰⁾ und die man formal als O-Atom Donatoren betrachten kann, so z. B. ¹¹⁰⁾:

JO_4^- ; t-Bu-OCl; Ph-JCl₂ in wäßrigem Pyridin; H_2O_2 ; $\text{R-CO}_3\text{H}$; OsO_4 ; MnO_4^- ; J_2 in H_2O -haltigem Medium.

Damit wären folgende Reaktionen denkbar:

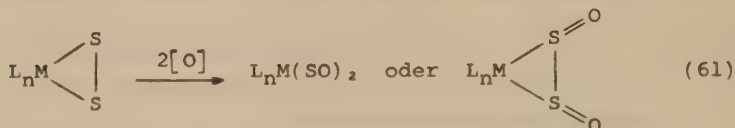
(Das Oxidationsmittel wird durch ein O-Atom symbolisiert)

a) Bildung einkerniger Mono-SO-Komplexe:

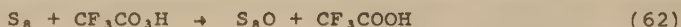


b) Bildung einkerniger Bis- oder Poly-SO-Komplexe.

Denkbar ist die Oxidation von S_2 -Komplexen, die sowohl zu Bis-SO- als auch zu S_2O_2 -Komplexen führen kann:

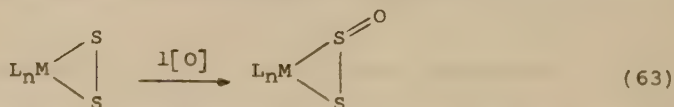


Auch eine unvollständige, partielle Oxidation zu Polyschwefeloxiden S_xO_y ($y = 1$ bis x) erscheint möglich, wie Steudel kürzlich sogar an nicht aktiviertem, molekularem S_8 -Schwefel zeigen konnte¹¹²⁾:



Die Reaktion gelingt nur mit dem starken Oxidationsmittel CF_3CO_3H ; mit anderen kann diese Reaktion nicht erfolgreich durchgeführt werden*.

Man kann daher bei der Oxidationsreaktion von S_2 -Komplexen möglicherweise einen Komplex des S_2O darstellen:



Weitere Möglichkeiten könnten sich bei der Oxidation von Poly-Schwefel-Komplexen bieten, z. B. von

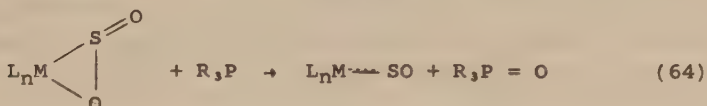
* Persönliche Mitteilung von R. Steudel

L_2MS_4 ²⁷⁾ mit $L = Ph_3P, 1/2 TPE; M = Pd, Pt.$

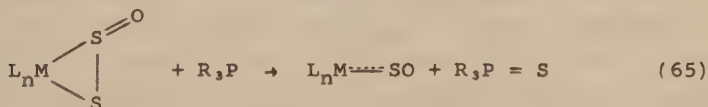
2.3.3.2. Fragmentierungsreaktionen von Liganden, die gebundene SO-Gruppen enthalten

a) Reaktionen an komplexgebundenem SO_2 und verwandten Liganden.

Die Dissoziation eines SO_2 -Liganden in SO und O-Atome konnte bisher nicht beobachtet werden; möglicherweise läßt sich jedoch π -gebundenes SO_2 durch O-Atomacceptoren zu SO reduzieren, etwa durch tertiäre Phosphine, R_3P :



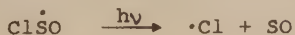
Ebenfalls möglich erscheint eine Dethiolierungsreaktion von (bisher noch unbekannten) S_2O -Komplexen:



Die Reaktionen 64 und 65 führen jedoch nur dann zu isolierbaren SO-Komplexen, wenn deren analoge Reaktionen mit Phosphinen erheblich langsamer verlaufen.

b) Reaktionen mit Thionylhalogeniden, X_2SO .

In Analogie zur thermischen Zersetzung oder photolytischen Spaltung, z. B. von Cl_2SO nach^(1,72):



kann man auch von intermediär koordinierten Cl_2SO -Liganden in niedrigvalenten Metallkomplexen äquivalente Reaktionen erwarten:

(Man würde hier jedoch von einfacher bzw. doppelter oxidativer Addition sprechen)



Der so gebildete Halogeno-thionyl-Ligand könnte durch reduktive Enthaloxygenierung oder Halogenid-Abstraktion in die SO-Komplexstufe überführt werden.

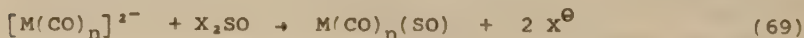
Weiterhin wäre eine zweite oxidative Addition - intramolekular oder intermolekular - möglich:



Nach dem intermolekularen Ablauf erwartet man:



Neben dem reduktiven Abbau von Thionylhalogeniden kann man sich auch nucleophile Substitutionsreaktionen mit anionischen Metallkomplexen, etwa mit Carbonylmetallaten vorstellen:

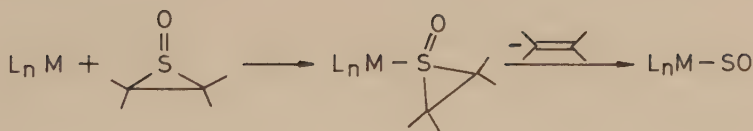


z. B. mit $\text{M}(\text{CO})_5^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), für die eine analoge, zu CS-Komplexen führende Reaktion mit Cl_2CS bekannt ist^{3,2)}.

c) Reaktionen organischer Sulfoxid-Liganden

Desulfinylierungen von komplexgebundenen Diorganylsulfoxiden gehen sicherlich - wenn überhaupt - sehr schwer vonstatten, es sei denn, man verwendet sehr reaktive Sulfoxide, wie Thiiran-1-oxide^{7,3,4)}:

(70)



Diese Reaktion erscheint im ersten Moment als die Methode der Wahl zur Darstellung von SO-Komplexen, zumal durch eine mögliche Isolierung der Sulfoxid-Komplexzwischenstufe (stabile DMSO-Komplexe von Pd(O), Ir(I) sind bekannt¹¹³) ein schrittweiser, kontrollierter Reaktionsverlauf denkbar ist.

Es sind jedoch Komplikationen zu erwarten:

Das sich bildende Olefin könnte den SO-Liganden verdrängen.

Weiterhin sind Einschleibungsreaktionen des Metalls in den Dreiring möglich, wie sie z. B. bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ mit Cyclopropenon¹¹⁴) oder von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropan und Tetracyanoäthylenoxid beobachtet werden¹¹⁵). Belluco und Mitarbeiter¹¹⁵) vermuten, daß die reduktive Ringöffnung einen allgemeinen Typ der Reaktionen von kleinen, Heteroatome enthaltenden Ringen mit elektronenziehenden Substituenten darstellt.

Eine oxidative Ringöffnung von Thiiran-1-oxid trat bei der Reaktion mit Cu(II)-Halogeniden ein¹¹⁶). Es wurde daher zunächst einmal auf Dethionierungsreaktionen von Thiiran-1-oxiden mit niedervalenten Uebergangsmetallkomplexen verzichtet und das Hauptaugenmerk auf oxidative Additionsreaktionen von SOCl_2 und Versuche zur partiellen Oxidation von S_2 - und S_4 -Komplexen gerichtet. Zusätzlich wurden Reaktionen zur Deoxygenierung von SO_2 -Liganden durchgeführt.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sollen im nun folgenden Teil dargestellt und erläutert werden.

B Darstellung der Ergebnisse

I Reaktionen von Thionylchlorid mit Uebergangsmetallkomplexen

Während oxidative Additionsreaktionen von organischen Schwefelhalogeniden, z.B. Sulfenylchloriden, $R-SCl^{117)}$ und von Säurehalogeniden organischer Schwefeloxysäuren, z.B. Chlorosulfinaten, $R-SOCl^{117)}$, Alkoxychlorosulfinaten, $RO-SOCl^{117)}$ und Organylsulfonylchloriden, $RSO_2Cl^{118,119)}$ mit niedervalenten (tertiären Phosphin)-Metallkomplexen bekannt sind, gibt es bisher nur spärliche Hinweise auf entsprechende Reaktionen von Thionylhalogeniden. Lediglich Reaktionen von $Fe(CO)_5$ mit $SOCl_2^{118,119)}$ und $SOF_2^{119)}$ (außerdem mit $SO_2Cl_2^{118,119)}$, SF_3Cl , SF_4 , $SF_6^{119)}$ wurden bis heute veröffentlicht.

In jüngster Zeit berichteten Badley und Hamilton von oxidativen Additionsreaktionen des Schwefeldichlorids, SCl_2 , mit Phosphinkomplexen von $Rh(I)$, $Ir(I)$ und $Pt(O)^{120)}$.

Eine Untersuchung der Reaktionen von Thionylhalogeniden mit Uebergangsmetallkomplexen erschien uns im Hinblick auf die Synthese von SO-Komplexen interessant und aussichtsreich: Die schon in Teil A, Kapitel 2.3.3.2. kurz erläuterte Vorstellung bestand darin, den endergonischen Zerfall- etwa des Thionylchlorids - der thermisch bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes beobachtet wird¹²¹⁾ (wobei man als Primärprodukte SO und Chlor annimmt) oder photochemisch initiiert werden kann, auf koordinierte Thionylhalogenid-Liganden zu übertragen. Die zum Zerfall innerhalb der Koordinationssphäre erforderlicher Energie sollte dabei durch koordinative Anregung aufgebracht werden können. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wurde nur Thionylchlorid verwendet, weil es experimentell gut zu handhaben und bei Aufbewahrung im Dunklen über lange Zeit stabil ist¹²¹⁾ und weil seine physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend bekannt sind.

Ein Vergleich seiner elektronischen und strukturellen Gegebenheiten mit denen eines sehr nahe verwandten Moleküls,

dem SO_2 , von welchem eine ganze Reihe stabiler Uebergangsmetallkomplexe^{6, 6, 122, 123)} dargestellt werden konnte, läßt einige abschätzende Aussagen zu. In Tabelle 8 werden außerdem noch einige vergleichbare Daten des Dimethylsulfoxids aufgeführt.

Tabelle 8: Strukturelle, elektronische und IR-spektroskopische Daten von SO_2 , SOCl_2 , SOMe_2

	SO_2	Lit.	Me_2SO	Lit.	SOCl_2	Lit.
Geometrie	gewinkelt	83	trigon.	124	trigon.	125
Symmetrie	C_{2v}	83	pyramid. C_s		pyramid. C_s	125
r_{SO}	1,432 Å	83	1,47 Å	124	1,443 Å	121
r_{SX}	-		1,82 Å	124	2,076 Å	121
$\angle \text{XSO}$	119,5°	83	106°	124	106,3°	121
$\angle \text{XSX}$	-		100°	124	96,1°	121
Polarität	$^+\text{SO}^-$	-	$^+\text{SO}^-$	*	$^+\text{S}(\text{OCl}_2)^-$	*
Dipolmoment	1,59 D	83	3,96 D	128	1,58 D	121
$\nu_{\text{SO}}[\text{fl}]$	$\nu_{\text{SO},a}$ $\nu_{\text{SO},s}$	126	1042 cm^{-1}	107	1229 cm^{-1} 1235 cm^{-1}	127 125
$\nu_{\text{SX}}[\text{fl}]$	$\nu_{\text{SX},a}$ $\nu_{\text{SX},s}$	-	-		443 (450) cm^{-1} 490 (492) cm^{-1}	127 (125)
Orbital-energien						
"S-lone pair"	-12,31 eV -12,50 eV	83 130	-9,01 eV -9,3 eV	124 130	-11,13 eV -11,3 eV	124 130

Fortsetzg. Tab. 8

Orbital- energien	SO ₂	Lit.	Me ₂ SO	Lit.	SOCl ₂	Lit.
"Cl-lone pairs"	-		-		-11,9 eV -12,21 eV -12,55 eV	130
"O-lone pair(s)"	-13,3 eV -13,6 eV	130	-10,43 eV	130	-13,04 eV	130
LUMO	- 9,3 eV (3b ₁ -Symm) SO-π- antibind. OO-π- bindend	83				

* Diese Annahme folgt aus dem Donor- bzw. Acceptorverhalten der aufgeführten Moleküle.

Während die Daten von Me₂SO etwas stärker abweichen, liegen die Moleküldaten von SOCl₂ und SO₂ sehr dicht beieinander.

Aus den Orbitalenergien folgt, daß Me₂SO sowohl die besten S- als auch O-Donoreigenschaften aufweist; das SOCl₂ nimmt bezüglich seiner S-Donorfähigkeiten eine mittlere Position - und zwar etwas näher am SO₂ - ein. Die O-Donormöglichkeiten von SOCl₂ und SO₂ sind nahezu identisch.

Qualitativ ist das Donorverhalten der drei Beispiele sehr ähnlich: Nach der Pearson'schen Säure-Base-Terminologie¹³³⁾ kann man das S-Donorzentrum als "weich" und das O-Atom als "hartes" Basenzentrum auffassen. Demzufolge beobachtet man in Ubergangsmetallkomplexen von SO₂ in allen Fällen S-Koordination^{122, 123)} und von Me₂SO (und anderen Sulfoxiden) nur bei den schwereren, weniger hochgeladenen Metallen Koordinierung über das S-Atom¹³²⁾.

Von SOCl₂ sind S-Donorkomplexe bisher nicht bekannt. Gegenüber härteren Lewissäuren fungieren Me₂SO, SO₂ und

SOCl_2 als O-Donoren¹³⁴⁻¹³⁷⁾.

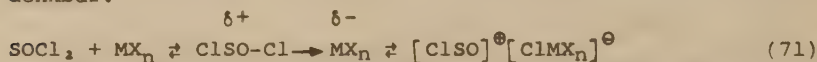
Lokalisierte MO-Berechnungen am SOCl_2 ¹³¹⁾ zeigen, daß die Donororbitale am S-, O- und an den Cl-Atomen im wesentlichen an den jeweiligen Atomen konzentriert sind und folgende Hybridisierung aufweisen:

S-lone pair : $\text{sp}^{0,5}$

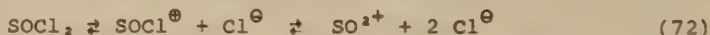
O-lone pair : $\text{sp}^{0,4}$

Cl-lone pairs : $\text{sp}^{2,5}$

Im Gegensatz zu Me_2SO und SO_2 verfügt das SOCl_2 noch über eine dritte Möglichkeit als Donor zu agieren, nämlich über die energetisch und räumlich gut verfügbaren Cl-lone pair-Orbitale. Besitzt die angreifende Lewissäure Chlorid-acceptorfähigkeiten, so ist eine $\text{Cl}^\ominus$ -Uebertragungsreaktion denkbar:



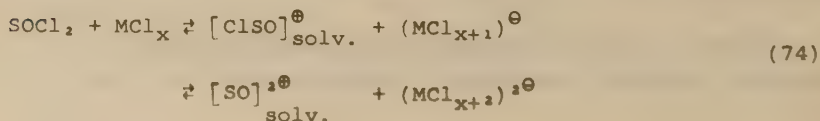
Auf dieser Basis ist die geringfügige "Eigendissoziation" in flüssigem SOCl_2 ¹³⁸⁾



besser zu verstehen als:



wobei das $\text{SOCl}^\oplus$ -Kation durch weitere SOCl_2 -Moleküle solvatisiert sein sollte. Konduktometrische Titrationsuntersuchungen der Reaktionen von SOCl_2 mit Halogenidacceptoren wie FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , PCl_5 und AsCl_3 in Kationen gut solvatisierendem Aceton¹³⁸⁾ zeigen, daß dabei nach



weitgehend ein Cl^- -Transfer stattfindet.

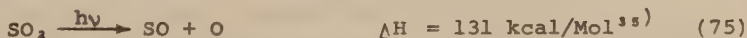
Das Acceptorverhalten von SO_2 und SOCl_2 ist ebenfalls sehr ähnlich und deutlich ausgeprägt, wie man aus einer ganzen Reihe von Komplexen mit Donormolekülen ersehen kann; so z.B. $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \rightarrow \text{SO}_2$, $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{SO}_2^{126)}$ und $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{SOCl}_2$, Dioxan $\rightarrow \text{SOCl}_2^{141)}$, $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{SOCl}_2^{140)}$; weiterhin sind SO_2 - und SOCl_2 -Komplexe mit $\text{Cl}^\ominus$, $\text{Br}^\ominus$, $\text{J}^\ominus$ gut untersucht^{126, 139)}, wobei die Komplexbildungskonstanten folgenden Gang zeigen (in Acetonitril)¹³⁹⁾

	$\text{Cl}^\ominus$	$\text{Br}^\ominus$	$\text{J}^\ominus$
$(\text{X} \rightarrow \text{SO}_2)^\ominus$	372	160	38
$(\text{X} \rightarrow \text{SOCl}_2)^\ominus$	362	241	150

In allen diesen Fällen stellt das S-Atom das Lewis-saure Zentrum dar und man kann vermuten, daß hierbei Acceptor-orbitale von π -Symmetrie beteiligt sind, wie etwa in der Diskussion stehende, unbesetzte 3d-Orbitale¹³⁹⁾.

Aufgrund der geschilderten Eigenschaften von SOCl_2 im Vergleich mit SO_2 wird es sehr wahrscheinlich, daß SOCl_2 mindestens ebenso leicht an niedervalente Uebergangsmetalle über das S-Atom koordinieren kann, wie man es beim SO_2 findet.

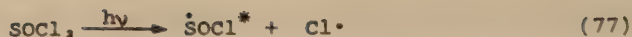
Während jedoch alle bisher gefundenen SO_2 -Komplexe bezüglich eines intramolekularen Zerfalls analog der Photolysereaktion^{61, 71)}



stabil sind, kann man dies bei SOCl_2 -Komplexen nicht mehr voraussetzen, denn zur vollständigen homolytischen Spaltungsreaktion



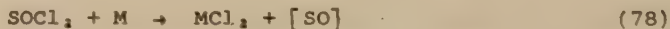
sind nur etwa $4,8 \text{ eV} = 110 \text{ kcal/Mol}^{61)}$ erforderlich und entsprechend weniger Energie (ca. die Hälfte) für die primäre Photodissoziation⁶¹⁾:



Das energiereiche Chlorothionylradikal kann dann entweder weiter in SO und $\cdot\text{Cl}$ dissoziieren oder durch Desaktivierung stabilisiert werden⁽¹⁾.

Man sollte demnach erwarten, daß in intermediär gebildeten SOCl_2 -Komplexen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen Reaktionen wie Gl. 76 oder 77 durch koordinative Anregung ausgelöst werden, wobei das Metall oxidativ halogeniert und der SOCl_2 -Ligand zu (SOCl) oder (SO) reduziert wird. Mit anderen Worten, man sollte eine einfache oder zweifache oxidative Addition erwarten.

Gestützt wird diese Annahme durch bekannte Enthalogenerungsreaktionen des SOCl_2 durch Metalle wie Ag, Na, Fe, Sb, $\text{Sn}^{(118, 121)}$, bei denen Metallhalogenide und primär Schwefelmonoxid entstehen, z.B. ($M = \text{Fe}$)

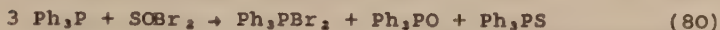


Während mit Uebergangsmetallen die Bildung von Chloro-Derivaten bevorzugt sein sollte, beobachtet man bei Reaktionen mit Metallen oder Nichtmetallen, deren Oxid-Bildungstendenz größer ist als die der entsprechenden Halogenide, eine oxidative Oxygenierung, z.B. mit Mg, Zn, $\text{Al}^{(118)}$:



Wichtig könnte dieser Reaktionstyp bei Anwesenheit von Liganden (in primär gebildeten SOCl_2 -Komplexen) mit ausgeprägter Oxophilie werden, z.B. bei CO und besonders tertiären Phosphinen, vor allen Dingen dann, wenn diese nur locker an das Zentralmetall gebunden und somit innerhalb der Koordinationssphäre mehr oder weniger leicht beweglich sind.

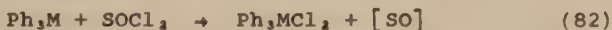
Eigene Untersuchungen während der Diplomarbeit zeigten, daß Triphenylphosphin mit SOBr_2 sehr schnell und praktisch quantitativ nach



abreagiert. Smith und Mitarbeiter¹⁴²⁾ fanden den gleichen Reaktionsverlauf auch für SOCl_2 und stellten zusätzlich in systematischeren Versuchen fest, daß der primäre Schritt die Bildung von Ph_3PO und SOCl_2 beinhaltet:

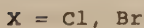
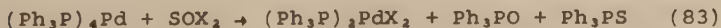


Interessanterweise beobachtet man auch hier beim Uebergang zu Ph_3As und Ph_3Sb einen Wechsel im Reaktionsmechanismus vom O-transfer zum Chlor-transfer:

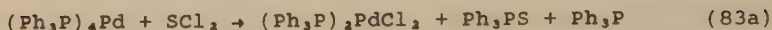


Der polyfunktionelle Charakter von SOCl_2 , der sich aus den verschiedenen Varianten des Donor-Acceptorverhaltens und der oxidativen Reaktivität verstehen läßt, sollte Anlaß zu einer Reihe unterschiedlicher Reaktionstypen bei Umsetzungen mit Uebergangsmetallkomplexen geben und man kann dabei annehmen, daß diese von der Art und formalen Oxidationsstufe des Metalls sowie von der Anzahl und chemischen Natur der außerdem beteiligten Liganden abhängen werden.

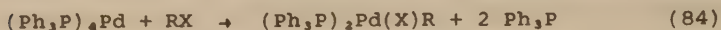
Erste Untersuchungen, die sich während der Diplomarbeit auf Umsetzungen von SOBr_2 und SOCl_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ konzentrierten, führten noch nicht zu Halogenothionyl- oder SO-Komplexen. Folgende Reaktionen wurden beobachtet:



Eine analoge Reaktion fand auch mit SCL_2 statt:



Die augenscheinlich vorherrschende, große Bildungstendenz von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdX}_2$ wurde kürzlich auch bei Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit anderen reaktiven Halogenverbindungen, RX , entdeckt¹⁴³⁾: Statt der erhoffeten Produkte nach



wurden $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdX}_2$ -Komplexe erhalten:



$\text{X} = \text{Cl}$; $\text{R} = \text{CCl}_3, \text{J}, \text{PhCO}, \text{SnCl}, \text{SnCl}_3, \text{SCCl}$

$\text{X} = \text{Br}$; $\text{R} = \text{J}, \text{PhCO}$

Ungünstig bei Reaktionen mit $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ ist außerdem seine Neigung, in Lösung unter Ph_3P Freisetzung in zweifach oder dreifach koordinierte Spezies zu dissoziieren⁶⁾, so daß während der gesamten Reaktionsdauer freies Ph_3P als reaktiver Konkurrent vorliegt und somit die Reaktionsverhältnisse noch unübersichtlicher werden (Näheres dazu in der Diplomarbeit).

Nach den zu Beginn dieser Arbeit vorliegenden empirischen Daten war es vernünftig, weitere Reaktionen mit Thionylchlorid auf andere Komplexsysteme anzuwenden, und zwar Komplexe, die andere Metalle (als Pd) enthalten und kinetisch stabiler sind.

1. Reaktionen von Thionylchlorid mit Carbonyl-Komplexen

Es wurde die oxidative Addition von SOCl_2 an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Reaktionen von SOCl_2 mit Carbonylaten - wie $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{HgFe}(\text{CO})_4$ - untersucht. Bei keiner der Umsetzungen konnten definierte, eindeutig charakterisierbare Reaktionsprodukte erhalten werden.

IR-spektroskopische und analytische Befunde der Reaktion von SOCl_2 mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und deren Vergleich mit veröffentlichten Ergebnissen anderer, ähnlicher Reaktionen^{118, 144-153)} deuten zwar auf das intermediäre Auftreten von SO-Komplexen hin, konnten jedoch experimentell nicht sichergestellt werden und sollen deshalb an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

2. Reaktionen von Thionylchlorid mit Phosphin-Komplexen

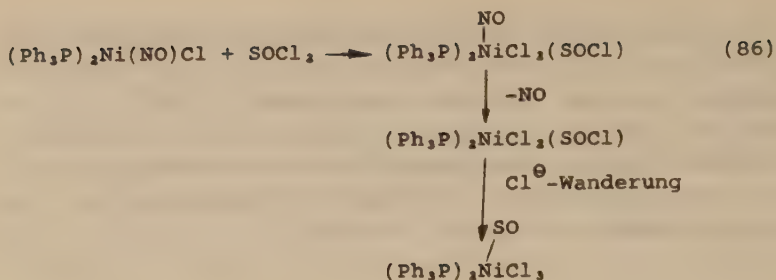
Da die vorangehenden Untersuchungen zeigten, daß Carbonyl-liganden enthaltende Metallkomplexfragmente zur Stabilisierung von koordinierten SO- oder SOCl -Liganden nicht geeignet sind (zumindest in den verwendeten Beispielen), lag es nahe, Reaktionen von SOCl_2 mit Phosphin-Komplexen durchzuführen. Insbesondere Umsetzungen mit niedrig valenten Metallkomplexen erschienen dabei aussichtsreich.

2.1. Reaktionen von SOCl_2 mit Ph_3P - und Cy_3P -Nickelkomplexen

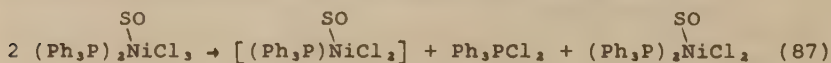
2.1.1. Reaktionen von SOCl_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$

Die während der Diplomarbeit gewonnenen Erfahrungen am System $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd} + \text{OSX}_2]$ ließen bei der Umsetzung von SOCl_2 mit den ebenfalls bekannten Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}^{5,6)}$ analoge Reaktionen erwarten. Es erschien daher sinnvoll, dissoziationsstabilere Metall-(O)-Komplexe mit kleinerer Ph_3P -Ligandenanzahl zu verwenden, wie z.B. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$, das nach dem NO^+ -Formalismus^{9,8)} als Ni-(O)-Komplex angesehen werden kann.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ sollte als formaler d^{10} -Ni-Komplex zu oxidativen Additionsreaktionen befähigt sein, wobei durch Abspaltung von NO eine freie Koordinationsstelle entstehen kann, etwa nach:

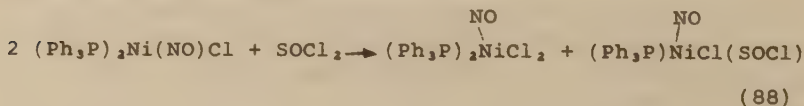


Aehnliche, formal NO^- enthaltende, ebenfalls als Ni(III)-Verbindungen zu formulierende Komplexe, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2(\text{NO})$, auch $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2(\text{NO})$, entstehen als reaktive Zwischenstufen bei der Reaktion von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit NO^{155} . Sie können nicht isoliert werden, da sie wegen der starken elektronischen Verarmung des Ni-Atoms unter reduktiver Eliminierung von Ph_3PCl_2 zerfallen. Ein ähnliches Schicksal sollte daher auch der oben formulierte Ni(III)-SO-Komplex erleiden und Reaktion (120) von vornherein als wenig erfolgversprechend erscheinen lassen, da hier nach



Zersetzung des primären Oxidationsproduktes eintreten kann; wobei nicht vorherzusehen war, ob ein intermediär koordinierter SO-Ligand in der Ni(III)-Stufe oder während der Reaktion (87) stabil bezüglich Dissoziation oder Reaktion mit Ph_3P sein würde.

Statt der in Reaktion (86) formulierten oxidativen - 1:1 - Addition wäre in Anbetracht des schon erwähnten, leicht erfolgenden radikalischen Zerfalls des SOCl_2 auch eine oxidative 2:1-Radikalreaktion denkbar,



insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln, und auch hier wäre mit Folgereaktionen zu rechnen.

Bei den drei durchgeführten Varianten dieser Reaktion werden nur (SO)-freie Ni-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Cl}^-][\text{NiCl}_2 \cdot x\text{NiCl}_2 \cdot y\text{Ph}_3\text{P}]$ erhalten, daneben wechselnde Mengen eines 1:1-Gemisches aus Ph_3PO und Ph_3PS . Eine Reaktion im Molverhältnis Ni:SOCl₂, wie 1:2 führt ausschließlich zu genannten Produkten, während Umsetzungen mit Molverhältnissen > 1:1 scheinbar unvollständig ablaufen, da zusätzlich NO-haltige Ni-Komplexe isoliert werden können.

Variante a) Homogene Reaktion in Toluol bei - 80°C
bis Raumtemp., Molverhältnis $[\text{Ni}]:[\text{S}] = 6:4$

Nach beendetem Zutropfen einer Lösung von SOCl₂ in 30 ml Toluol zu einer Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ in 70 ml Toluol bei - 80°C ist keinerlei Veränderungen der tiefdunkelblauen Lösung feststellbar. Erst bei Temperaturen > - 30°C setzt eine sichtbare Reaktion unter leichter Gasentwicklung (NO) und Bildung eines hellen Niederschlages ein.

Der grau-blaue Niederschlag hat vermutlich die Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Cl}^-][\text{Ni}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{PPh}_3]$, und enthält damit ungefähr 53 % des eingesetzten Nickels. Beim Behandeln mit heißem Toluol verfärbt sich die Verbindung nach rosa und verliert ca. 20 % an Gewicht; der Chlorgehalt (38,2 %) läßt auf eine ungefähre Zusammensetzung - $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Cl}^-][\text{Ni}_2\text{Cl}_6]$ (ber. 39,28 % Cl) - schließen.

Aus dem immer noch tiefdunkelblauen Filtrat des hellen Niederschlages läßt sich eine grau-blaue Verbindung isolieren, deren IR-Spektrum im Bereich der Ph_3P -Banden nahezu ($\nu \pm 1-2 \text{ cm}^{-1}$) mit dem der Ausgangsverbindung identisch ist, jedoch eine starke NO-Absorption bei 1715 cm^{-1} aufweist (Ausgangsverbindung 1719 cm^{-1}).

In Anlehnung an analoge IR-spektroskopische Befunde von Brunner für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{J}$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{NO})\text{J}]_2$ ¹⁸⁴⁾ wird angenommen, daß es sich bei dem Toluol-löslichen blauen

Produkt um $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ handelt (34 % des eingesetzten Nickels).

58,6 % des in SOCl_2 eingesetzten SO-Fragments liegen in Form eines äquimolaren $\text{Ph}_3\text{PO} + \text{Ph}_3\text{PS}$ -Gemisches vor, dessen IR-spektroskopische Identifizierung anhand der intensiven PO-Absorptionen bei 1190 und 1185 cm^{-1} und der PS-Absorptionen bei 639 cm^{-1} und 614 cm^{-1} sehr leicht und zweifelsfrei gelingt. Bezugsdaten entstammen dabei sowohl der Literatur (ν_{PO} : 1193, (1188 cm^{-1}) ¹⁵⁶); ν_{PS} : 638, 615 cm^{-1}) ¹⁵⁷) als auch dem IR-Vergleich mit authentischem Material.

Variante b) Heterogene Reaktion in Pentan bei - 90°C
bis Raumtemperatur, Molverhältnis $[\text{Ni}]:[\text{S}] = 6:5$

Auch hier ist in dem auf ca. - 90°C abgekühlten, heterogenen Reaktionsgemisch (blauschwarzer Feststoff; farblose überstehende Pentanlösung) noch keine Reaktion sichtbar; sie beginnt erst bei ca. - 15°C unter leichter Gasentwicklung (NO) und mit zunehmender Temperatur fortschreitender Aufhellung des nach wie vor ungelösten Feststoffes zu einem helleren Blau.

Im IR-Spektrum des abgefritteten Feststoffes zeigt sich eine starke NO-Bande, deren Lage mit dem unter Variante a) isolierten $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ übereinstimmt. Nach dem Extrahieren der mit blauer Farbe in Benzol löslichen Produkte bleibt ein hellblauer Feststoff zurück, der nach gründlicher Trocknung die analytische Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,6 \text{ Ph}_3\text{P}]$ aufweist. Weiterhin werden wiederum Ph_3PO und Ph_3PS in annähernd äquimolarem Verhältnis erhalten.

Variante c) Reaktion in Cyclohexan bei $\approx 0^\circ\text{C}$ bis + 5°C,
Molverhältnis $[\text{Ni}]:[\text{S}] = 1:2$

Beim langsamen Zutropfen der SOCl_2 -Cyclohexan-Lösung zur

auf ca. 0-5°C gekühlten Lösung bzw. Suspension von $(Ph_3P)_2Ni(NO)Cl$ in Cyclohexan tritt sofort Reaktion ein, sichtbar an einer schwachen Gasentwicklung (NO) und allmählicher Farbaufhellung des Reaktionsgemisches. Bei äquimolarem Umsatz ist die Farbe von hellerem Blau, etwa vergleichbar mit den Farben der zu Ende reagierten Ansätze bei a) und b), und nach Zusatz eines weiteren Äquivalents an $SOCl_2$ liegt schließlich ein voluminöser, hellblauer Niederschlag vor. Die überstehende Lösung ist farblos und riecht noch intensiv nach $SOCl_2$.

Der isolierte, hellblaue, feinpulvrige Feststoff hat nach der ersten Trocknung die analytische Zusammensetzung: $[Ph_3PCl][NiCl_2 \cdot O,93 C_6H_6]$. Das im Komplex vorhandene Benzol kann im IR-Spektrum an seiner scharfen Bande bei 674 cm^{-1} erkannt werden, die in vielen, aus benzolischer Lösung isolierten Komplexen beobachtet wird, so auch bei dem unter Variante b) isolierten, nur schwach getrockneten Produkt, und es bedarf häufig eines gründlichen Trocknungsverfahrens, um das hartnäckig festgehaltene Benzol zu entfernen.

Das nachgetrocknete Produkt enthält kein Benzol mehr: $[Ph_3PCl][NiCl_2]$. Allerdings ist hier die Formulierung der Summenformel nicht eindeutig, denn folgende Zusammensetzungen erfüllen die analytischen Daten noch besser:

schwach getrocknet: $[Ph_3PCl][NiCl_2 \cdot O,2 Ph_3P \cdot O,4 C_6H_6]$

stark getrocknet: $[Ph_3PCl][NiCl_2 \cdot O,2 Ph_3P]$ *)

*) Die in dieser und auch in folgenden, analogen Summenformeln verwendeten, nichtganzzahligen Koeffizienten der Ph_3P -Liganden können auf folgende Weise besser verständlich gemacht werden:

Verunreinigungen mit nicht koordinierten Ph_3P kommen dafür nicht in Frage, da sich diese durch gründliches Waschen mit Benzol oder Toluol leicht entfernen lassen. Man kann daher

annehmen, daß, z.B. wie im hier vorgestellten Produkt, im wesentlichen $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{NiCl}_2]$ vorliegt, in welchem in statistischer Verteilung etwa jedes fünfte Ni(II) -Kation zusätzlich einen Ph_3P -Liganden angelagert hat, oder aber, daß ein Gemisch aus $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{NiCl}_2]$ und $[\text{Ph}_3\text{PCl}][(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCl}_2]$ (4:1) gebildet wird, das sich wegen sehr ähnlicher Löslichkeiten nicht mehr auftrennen läßt.

In Analogie zu den anderen hellblauen Produkten ist die zweite Möglichkeit vorzuziehen, zumal im gründlich getrockneten Produkt die Benzol-IR-Absorption nicht mehr zu beobachten ist. Dennoch bestehen auch dafür einige Unklarheiten, die bei der Frage nach dem Reaktionsmechanismus und der Interpretation der IR-Spektren noch zur Sprache kommen.

Die Reaktion verläuft bezüglich des eingesetzten $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni(NO)Cl}$ sicher quantitativ, ca. 84-85 % des Ni wird in Form des hellblauen Phosphoniumsalzes isoliert. Aus dem farblosen Filtrat kann auch bei dieser Variante ein $\text{Ph}_3\text{PO} + \text{Ph}_3\text{PS}$ -Gemisch erhalten werden, dessen Menge 22,6 % des gesamten SOCl_2 beträgt, wenn man annimmt, daß die Umsetzung im effektiven Verhältnis von ca. 1:1,5 erfolgt ist.

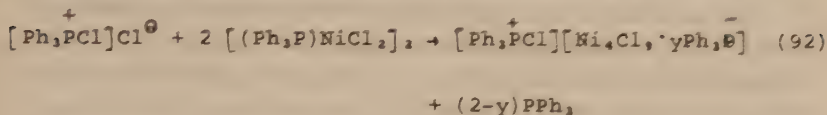
Aus dem Vergleich der Bandenintensitäten im IR-Spektrum wird ersichtlich, daß Ph_3PS mit größerem Anteil zum Gemisch beiträgt, so daß ein ungefähres Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{PO}:\text{Ph}_3\text{PS} \approx 2:3$ resultiert.

Die Eigenschaften der hellblauen Phosphonium-Chloronickelate werden an späterer Stelle zusammen mit den bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 erhaltenen, ähnlichen Produkten erläutert.

Mechanismus der Reaktionen:

Die verschiedenen Molverhältnisse von Ph_3PCl_2 und $(\text{Ph}_3\text{PO} + \text{Ph}_3\text{PS})$ machen deutlich, daß eine, durch Dissoziation von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni(NO)Cl}$ in $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni(NO)Cl}]$ und Ph_3P denkbare Reak-

so werden auch höherkernige Anionen gebildet z.B. nach:



Ist das Verhältnis $\text{Ph}_3\text{PCl}_2 : \text{Ni(II)}$ größer, z.B. bei höherer Reaktionstemperatur ($\approx 0-5^\circ\text{C}$) und großem SOCl_2 -Überschuß wie in Variante c), so sollte die Bildung PPh_3 -freier, einkerniger Anionen begünstigt sein, und deshalb bestehen gegen die PPh_3 -haltige Formulierung des hellblauen Reaktionsproduktes von Variante c) noch Bedenken, obwohl sie gut mit den Analysendaten übereinstimmt.

2.1.2. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2

Faßt man das in Reaktion (89) formulierte, zweikernige Zwischenprodukt $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}_2]_2(\text{SO})$ als $\text{Ni(III)}-\text{NO}^-$ -Komplex auf, wobei diese Ueberlegung in Analogie zu den Brunner'schen Untersuchungen der Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit NO und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{X}$ mit X_2 ^{154, 155} steht, so sollte man erwarten, daß sich beim Ersatz von NO^- durch Cl^- nichts wesentliches am Mechanismus ändern sollte.

Es war daher interessant, ob eine Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 in analoger Weise ablaufen würde. Zusätzlich bestand dabei die Hoffnung, entsprechend Weg b) in Reaktion (89) einen möglicherweise stabilen Komplex der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCl}_2(\text{SO})\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)]$ zu erhalten.

Die in drei Varianten durchgeführten Versuche brachten Ergebnisse, die im Prinzip den Resultaten der vorigen Reaktion gleichen: Bei dem Molverhältnis $[\text{Ni}] : \text{SOCl}_2 \approx 1:1$, ebenso 2:1, werden neben $(\text{Ph}_3\text{PO} + \text{Ph}_3\text{PS})$ -Gemischen hellblaue Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{PCl}]^+[\text{NiCl}_2]^- \cdot x\text{NiCl}_2 \cdot y\text{PPh}_3$ erhalten.

Im Unterschied zur Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ können bei dieser Reaktion signifikante Farbänderungen beobachtet werden, insbesondere bei den Reaktionen in Benzol bei 5°C und Raumtemperatur: Beim Zutropfen der benzolischen SOCl_2 -Lösung zur vorgelegten Lösung bzw. Suspension von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ in Benzol tritt in den zunächst bräunlich-rotvioletten Lösungen sofort eine intensiv grüne Färbung auf, die sich bis zum 2:1-Umsatz ($\text{Ni} : \text{SOCl}_2$) stetig vertieft, wobei sich auch der Niederschlag grün verfärbt, und beim Stehenlassen dieses Gemisches oder Zugabe eines weiteren Äquivalents an SOCl_2 wieder langsam verschwindet.

Es gelingt daher auch nicht, diese grüne Zwischenstufe in Substanz zu isolieren, auch nicht bei tiefer Temperatur (Variante a).

Variante a) Reaktion in Toluol bei ca. -90°C bis Raumtemperatur, Molverhältnis $[\text{Ni}] : \text{SOCl}_2 = 2:1$

Beim Zutropfen der SOCl_2 -Toluol-Lösung zur - bei -90°C - blauen Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ in Toluol tritt unter leicht grünlicher Verfärbung des Reaktionsgemisches sofort Reaktion ein.

Nach beendeter Zugabe ist eine grüne Lösung nebst einem dunkelblauen Niederschlag entstanden. Beim Aufarbeiten des noch ca. -25°C kalten Gemisches verfärbt sich das anfänglich smaragdgrüne Filtrat mit zunehmender Erwärmung auf Raumtemperatur rotviolett.

Der nach dem Trocknen hellgraublaue Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Cl}^-][\text{Ni}_4\text{Cl}_6 \cdot 1,4 \text{ PPh}_3]$; er enthält 94,6 % des eingesetzten Nickels.

Aus dem rotvioletten Filtrat kann wenig grau-grüner Feststoff isoliert werden, dessen IR-Spektrum nahelegt, daß er aus einem Gemisch von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, Ph_3PO und etwas weniger Ph_3PS bestand. Praktisch das gesamte (SO), d.h. $\approx 100\%$ wird in Form eines 1:1-Gemisches aus Ph_3PO und

Ph₃PS wiedergefunden. Dies beweist, daß eine Reaktion von SO mit Ph₃P innerhalb der Ni-Koordinationssphäre stattgefunden haben muß, denn eine vorausgehende Dissoziation des koordinierten SO hätte zur bekanntlich sehr schnellen Disproportionierungsreaktion, zu S₂O und SO₂, d.h. letztlich zu S₈ + 8 SO₂ geführt. Da Ph₃P mit SO₂ ⁵⁹⁾ nur sehr langsam, mit S₈ und besonders mit kleineren Schwefelfragmenten ¹⁶¹⁾ jedoch rasch zu Ph₃PS reagiert, sollte man demnach ein entsprechend großes Molverhältnis Ph₃PS : Ph₃PO vorfinden. Dies ist jedoch hier wie bei den übrigen Reaktionen nicht der Fall.

Variante b) Reaktion in Benzol bei Raumtemperatur,
Molverhältnis [Ni] : SOCl₂ = 2:1

Der visuelle Verlauf der Reaktion wurde schon beschrieben. Ein Hauptprodukt liegt in Form eines hellblauen, feinpulvrigen Feststoffs vor, das nach gründlichem Trocknen die Zusammensetzung [Ph₃P⁺Cl⁻][Ni₂Cl₄·0,8 PPh₃] aufweist, und ca. 80 % des eingesetzten Nickels enthält.

Aus dem rotvioletten Filtrat kann ein rotvioletter Niederschlag erhalten werden, dessen Farbe jedoch beim Waschen mit Pentan nach olivgrün umschlägt. Sein Chlorgehalt deutet auf eine Zusammensetzung [(Ph₃P)₂Ni₂Cl₄·1,67 PPh₃] oder [(Ph₃P)NiCl₂·0,83 PPh₃]₂ hin. Er enthält damit ca. 20 % des eingesetzten Nickels. Ein Spektrenvergleich mit (Ph₃P)₂NiCl₂ zeigt, daß sein IR-Spektrum zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch ist und neben kleineren Bandenverschiebungen $\Delta\nu = \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich 500-550 cm^{-1} zwei zusätzliche, starke Absorptionen aufweist, die wiederum nicht von unkoordiniertem Ph₃P hervorrühren können.

Etwa 86,5 % des eingesetzten SO liegen in Form eines Ph₃PO/Ph₃PS - 1:1-Gemisches vor.

Variante c) Reaktion in Benzol bei ca. 5°C,
Molverhältnis [Ni] : SOCl₂ = 1:1,1

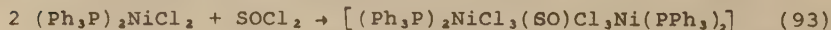
Nach dem schon geschilderten Ablauf der Reaktion ist eine farblose Lösung entstanden, in welcher ein voluminöser leuchtend hellblauer Niederschlag fein verteilt vorliegt.

Der isolierte hellblaue, feinpulvrige Feststoff hat die Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Cl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_3 \cdot 0,55 \text{ PPh}_3]$ und seine Bildung ist praktisch quantitativ.

Das farblose Filtrat ergibt als einziges, weiteres Reaktionsprodukt ein äquimolares Ph₃PO/Ph₃PS-Gemisch, das ca. 54,5 % des SO enthält.

Reaktionsmechanismus

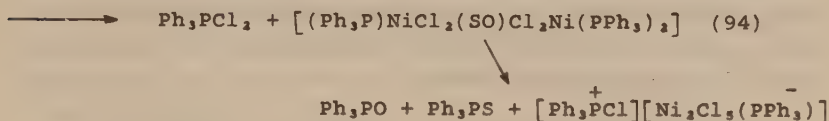
Bei der Oxidation von Komplexen des allgemeinen Typs (R₃P)₂NiX₂ mit Cl₂, Br₂, ClO₂, NO₂, NOCl, NOBr werden im ersten Reaktionsschritt dunkelblaue oder dunkelgrüne Ni(III)-Komplexe erhalten^{159, 160}, die meist instabil sind und unter reduktiver Eliminierung wieder zerfallen. Es liegt daher nahe, die bei der Umsetzung von (Ph₃P)₂NiCl₂ mit SOCl₂ beobachtete intensiv grüne Farbe der Bildung eines Ni(III)-Komplexes zuzuschreiben, wobei der Reaktionsablauf eine 2:1-Reaktion vermuten läßt:



Die nur relativ schwach ausgeprägte Grünfärbung des Reaktionsgemisches bei Variante a) (- 90°C) deutet darauf hin, daß wahrscheinlich hier im Gegensatz zu Reaktion (89) die oxidative Additionsreaktion (93) geschwindigkeitsbestimmend ist.

Dies wäre auch vernünftig, denn Ni(II) ist sicherlich schwerer zu Ni(III) zu oxidieren als Ni(0) zu Ni(I) (nach dem NO⁺-Formalismus).

Außerdem sollte man annehmen, daß ein Ni(III)-Komplex eher zu einer reduktiven Eliminierung von Ph_3PCl_2 fähig ist, so daß der nach (93) einmal gebildete, zweikernige Ni(III)-Komplex schnell nach



weiterreagieren sollte. Weiterhin impliziert die nahezu quantitative Bildung von Ph_3PO und Ph_3PS eine vollständige Reaktion von koordiniertem SO mit Ph_3P -Liganden.

Noch vorhandenes, überschüssiges SOCl_2 , das sich einerseits aus der eingesetzten Molmenge ergibt, andererseits auf eine nicht vollständig abgelaufene Reaktion (93) - wie in Variante a) - zurückgeführt werden kann, sollte, etwa nach (91) unter Ph_3P -Abstraktion zu entsprechend Ph_3P -ärmeren Reaktionsprodukten führen. Das in Variante a) isolierte Reaktionsprodukt $[\text{Ph}_3\text{PCl}^+][\text{Ni}_2\text{Cl}_5(\cdot 1,4(\text{Ph}_3\text{P}))^-]$ resultiert demnach nur zu maximal 50 % aus der indirekt Ph_3PCl_2 -erzeugenden Reaktion (93) und sicherlich zu mindestens 50 % aus Reaktionen des SOCl_2 mit der Komplexperipherie von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, den Ph_3P -Liganden, unter Erzeugung von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCl}_2$ - oder NiCl_2 -Einheiten, die dann wiederum das polymere Chloronickelat anion aufbauen können.

Zur Konstitution der Triphenyl-chloro-phosphonium-triphenylphosphin-chloro-nickelate(II)

Ein wesentliches Merkmal vierfach-koordinierter Nickelkomplexe mit tetraedrischer Ligandenanordnung ist ihre mehr oder weniger intensive blaue Färbung^{16,2)}, z.B. in den anionischen Komplexen des Typs $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)]^\ominus$ ^{16,2, 14,5)}. Es lag daher in Verbindung mit den analytischen Daten nahe, in den hellblauen Produkten ebenfalls anionische Nickelkomplexe anzunehmen, zumal ein nur physikalisches

Gemisch aus Ph_3PCl_2 und wasserfreiem NiCl_2 hellgelb gefärbt sein sollte.

Auch die Unlöslichkeit in den verwendeten, unpolaren Lösungsmitteln deutet auf einen ionischen oder zumindest stark polaren Aufbau hin. Ebenfalls denkbare, hochpolymere, unpolare Strukturen wurden durch folgenden Parallelversuch weniger wahrscheinlich:

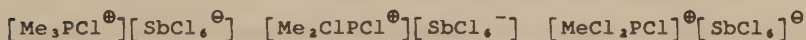
Durch direkte Umsetzung von Ph_3PCl_2 mit wasserfreiem NiCl_2 in Methylenchlorid im ungefähren Molverhältnis 1:1 wird nach einstündigem Rückflußkochen eine blaue Lösung erhalten, aus der hellblaues, feinkristallines $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Cl}] [\text{Ni}_2\text{Cl}_6]^-$ isoliert werden kann, dessen Eigenschaften weitgehend identisch mit denen der beschriebenen hellblauen Produkte ist.

Dennoch kann aus der Löslichkeit des Ph_3P -freien Komplexes in polaren Lösungsmitteln nicht der Schluß gezogen werden, daß in kristalliner Form nur isolierte $[\text{Ni}_2\text{Cl}_6]^-$ -Anionen vorliegen, denn z.B. in den Methanol-löslichen Alkalisalzen, MNiX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), befindet sich das Nickel in oktaedrischer Umgebung, die aus polymeren, durch gegenüberliegende Flächen verknüpften Oktaederketten resultiert¹⁴⁴). Der wechselnde Phosphingehalt (pro Ni-Atom etwa 0,2 bis 0,4 Ph_3P) der hellblauen Reaktionsprodukte bedingt, daß zumindest ein entsprechender Anteil an Ni-Atomen mehr als vierfach koordiniert ist. Insgesamt lassen sich bezüglich der Anionen also keine definierten Angaben über die Feststoffstruktur machen und die angegebenen Formeln der Anionen sollten in erster Linie als Summenformeln verstanden werden.

Aus den IR-Spektren kann indes bei allen Reaktionsprodukten zweifelsfrei auf das Vorliegen von Triphenylchlorophosphonium-Ionen geschlossen werden.

PCl_5 liegt im festen Zustand bekanntlich vollkommen ionisiert als $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]^{163)}$ vor. Gleichermäßen enthalten auch seine Addukte mit Chloridacceptoren, wie $\text{SbCl}_5^{163)}$, BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 und $\text{TlCl}_3^{164)}$ PCl_4^+ -Ionen, zusammen mit den entsprechenden Chlorometallat-Anionen. Allen IR-Spektren dieser Produkte ist daher eine mit nahezu konstanter Lage auftretende Bande (m-st) bei etwa 650 cm^{-1} gemeinsam, die der Fundamentalschwingung ν , des PCl_4^+ -Ions zugeordnet wird $^{163,164)}$.

Auch Triorganylphosphindihalogenide, R_3PX_2 , und ihre Addukte mit SbCl_5 , SbBr_5 und HgI_2 sind nach Untersuchungen von Issleib und Seidel im festen Zustand als Phosphoniumsalze aufzufassen $^{165)}$. Spätere IR-spektroskopische Studien an $\text{Me}_3\text{PCl}_2^{166)}$ und $\text{Me}_3\text{PCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5^{167)}$ bestätigen diese Annahme, denn in beiden Fällen wird entsprechend der C_3v -Symmetrie des $[\text{Me}_3\text{PCl}]^+$ -Kations nur eine P-Cl-Valenzschwingung bei 522 cm^{-1} gefunden. Eine neuere Arbeit von Schmidt $^{167)}$ zeigt deutlich den Einfluß der Gruppennelektro-negativität von R auf ν_{PCl} in $[\text{R}_3\text{PCl}]^+$:



ν_{PCl} :	522 st	593 m-st	627 sst
		506 m	613 sst

Man konnte daher aufgrund des größeren negativen (bzw. geringeren positiven) induktiven Effekts der Phenylgruppen erwarten, daß ν_{PCl} in $[\text{Ph}_3\text{PCl}]^+$ gegenüber ν_{PCl} in $[\text{Me}_3\text{PCl}]^+$ hochfrequent verschoben und eher in der Nähe von ν_{PCl} in $[\text{MeCl}_2\text{PCl}]^+$ zu finden ist.

Leider waren aus der Literatur keine diesbezüglichen IR-Daten verfügbar, und somit wurden sowohl Ph_3PCl_2 als auch $[\text{Ph}_3\text{PCl}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ in Form farbloser, kristalliner Verbindungen zu Vergleichszwecken hergestellt.

Die IR-Spektren im Bereich $1700\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ der festen Verbindungen $[\text{Ph}_3\text{PCl}^{\oplus}][\text{SbCl}_4^{\ominus}]$ und $[\text{Ph}_3\text{PCl}^{\oplus}][\text{Ni}_2\text{Cl}_6]^{\ominus}$ (aus der Reaktion von NiCl_2 mit Ph_3PCl_2) sind aus Abbildung 13, die der Produkte $[\text{Ph}_3\text{PCl}^{\oplus}][\text{NiCl}_2 \cdot 0,2 \text{ PPh}_3]^{\ominus}$ (Reaktion 2.1.1., Var. c) und $[\text{Ph}_3\text{PCl}^{\oplus}][\text{Ni}_4\text{Cl}_{12} \cdot 1,4 \text{ PPh}_3]^{\ominus}$ (Reaktion 2.1.2., Var. a) aus Abbildung 14 ersichtlich.

Die beiden ausgewählten Beispiele der Reaktion 2.1.1. bzw. 2.1.2. hätten ebensogut durch zwei andere der übrigen vier hellblauen Phosphoniumsalze ersetzt werden können, da sich ihre IR-Spektren alle sehr ähnlich, teilweise sogar identisch sind.

Neben den Absorptionen bei $1100\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$, $650\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ und $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, die typisch für Ph_3P -Gruppierungen sind und in Lage, Intensität und Bandenmuster bzw. -feinstruktur etwas variabler sind, findet man in den abgebildeten und nichtabgebildeten Spektren jeweils eine, nahezu lagekonstante Bande von wechselnder Intensität im Bereich $590\text{--}592\text{ cm}^{-1}$, die nach dem vorhergehenden Erläuterungen der P-Cl-Valenzschwingung des Triphenyl-chloro-phosphonium-Ions zugeordnet werden muß, und damit die Anwesenheit dieser Ionen in den Reaktionsprodukten beweist, zumal diese Bande in $[\text{Ph}_3\text{PCl}^{\oplus}][\text{SbCl}_4^{\ominus}]$ und auch noch in dem Ph_3P -freien $[\text{Ph}_3\text{PCl}^{\oplus}][\text{Ni}_2\text{Cl}_6]^{\ominus}$ besonders stark erscheint. In den Reaktionsprodukten der Umsetzungen 2.1.1. und 2.1.2. ist die PCl-Bande meist wesentlich schwächer und zusätzlich von verschiedener Intensität. Außerdem verändern sich die Intensitäten zweier weiterer, annähernd gleichstarker Banden bei $1120\text{--}1122\text{ cm}^{-1}$ und $538\text{--}542\text{ cm}^{-1}$ gegenläufig zur Intensität von ν_{PCl} . Dieser Effekt ist in Abb. 14 bei III und IV deutlich zu erkennen. Eine mögliche Erklärung liegt in der Annahme, daß in den Phosphoniumsalzen neben rein ionischen Strukturelementen auch Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen von teilweise kovalentem Charakter eine Rolle spielen und zwar in unterschiedlichen Anteilen.

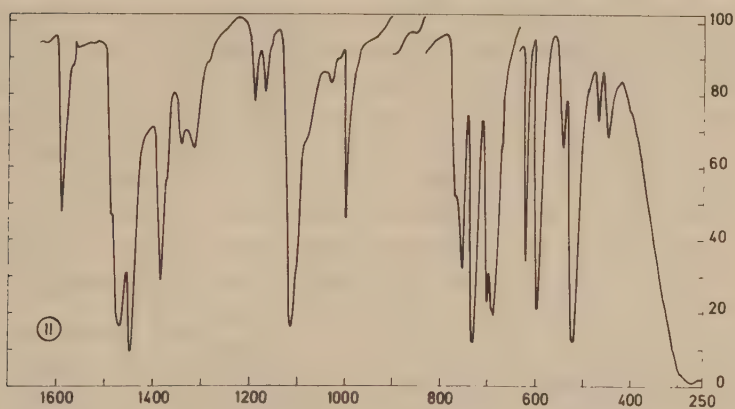
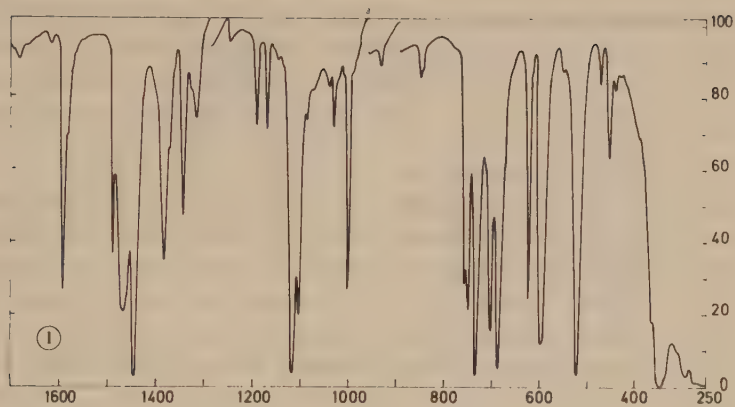


Abb. 13: IR-Spektren von (I) : $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{SbCl}_6]$ und
(II) : $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_6]$; Nujol-Verr.,
KBr

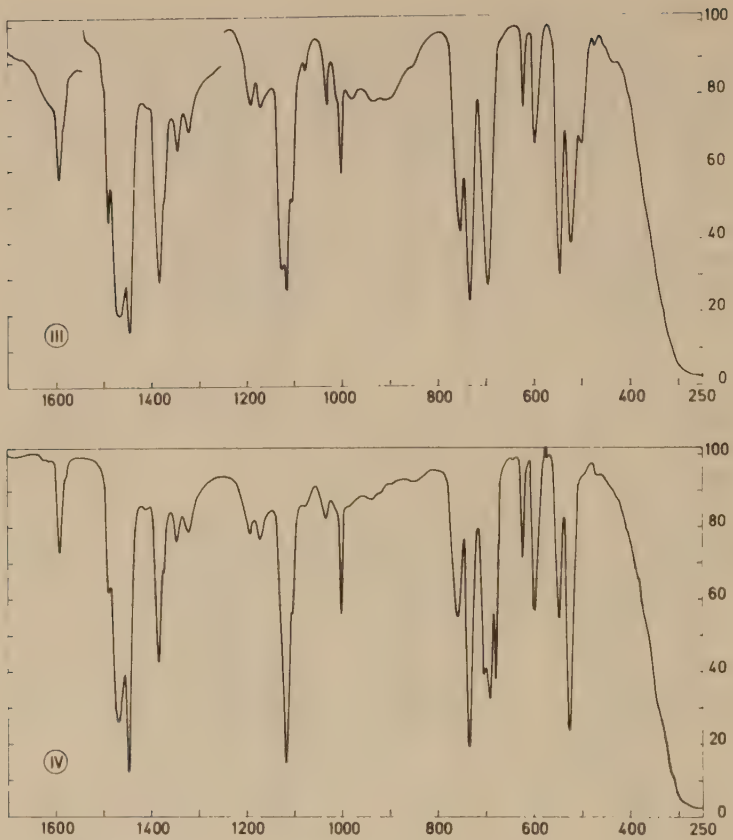


Abb. 14: IR-Spektren von (III) : $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{NiCl} \cdot 1,4 \text{ PPh}_3]$
und (IV) : $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{NiCl} \cdot 0,2 \text{ PPh}_3]$,
Nujol-Verr., KBr

Als Ursache dafür lassen sich in Lösung vorliegende, von der Polarität des Lösungsmittels abhängige Gleichgewichte zwischen ionischen und polaren, stärker kovalenten Spezies anführen, die man z.B. auch bei R_3PCl_2 -Lösungen beobachten konnte (165, 168, 169).

Durch rasches Ausfällen könnten diese Gleichgewichte quasi eingefroren und als Folge davon im Feststoff auch die weniger polaren Formen konserviert werden, die aufgrund der Symmetrieeinminderung im Ph_3P -Molekülteil zusätzliche Absorptionen hervorrufen sollten.

Ein zusätzlicher Beweis für die Anwesenheit von Ph_3PCl_2 , bzw. $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Cl}^-$ -Ionen wird aus dem Hydrolyseverhalten der hellblauen Produkte gewonnen: Beim Behandeln mit H_2O -gesättigtem Stickstoff (trockener Sauerstoff zeigt keinen Effekt) oder bei Zutritt von Luft werden die Verbindungen innerhalb weniger Minuten hellgrün (bei vorhergehendem Anfeuchten mit Benzol noch wesentlich rascher). Die hellgrüne Verfärbung deutet auf Ni(II) in oktaedrischer Umgebung von Sauerstoff-Donorliganden hin¹⁴⁴⁾. In den IR-Spektren der hydrolysierten Proben sieht man neben sehr starken, breiten und unstrukturierten H_2O -Absorptionen bei $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ und $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ weitere Banden, die völlig dem Spektrum von Ph_3PO entsprechen, wobei die Banden um 1100 cm^{-1} stark verbreitert sind und eine Bandenschulter bei ca. 1150 cm^{-1} auf ν_{PO} von koordiniertem Ph_3PO hinweist¹⁵⁶⁾ ($\nu_{\text{PO}} = 1143\text{ cm}^{-1}$ in $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ ¹⁷⁰⁾). Die ν_{PCL} -Schwingung bei ca. 590 cm^{-1} ist nicht mehr zu beobachten, wodurch einmal ihre Zuordnung bekräftigt, zum anderen die Anwesenheit von Ph_3PCl_2 als hydrolyseempfindlichem Bestandteil bewiesen ist.

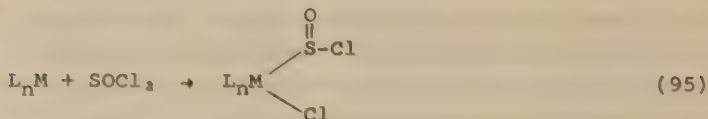
Eine Bande für ν_{PO} bei ca. $1180\text{--}1195\text{ cm}^{-1}$ für nicht koordiniertes Ph_3PO tritt in den Spektren nicht auf, zumindest nicht mit auffälliger Intensität. Außer der sehr starken Absorption bei $540\text{--}545\text{ cm}^{-1}$, die P-C-Deformations-schwingungen angehört¹⁵⁶⁾ und in Ph_3PO die einzige Bande zwischen 550 und 500 cm^{-1} darstellt, finden sich in den Hydrolyseprodukten weitere Banden schwacher bis mittlerer Intensität im Bereich $540\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, die der Anwesenheit koordinierter Ph_3P -Liganden zuzuschreiben sind. Dies sollte man nach den aufgestellten Summenformeln auch erwarten. Eine weitergehende Charakterisierung der hellgrünen Hydrolyseprodukte (Ph_3PO , $\text{Ph}_3\text{P-Ni(II)-polyaquo-chloride}$) wurde nicht vorgenommen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 zwar nicht zu stabilen SO-Komplexen geführt haben, jedoch aufgrund der weitgehend analogen Reaktionsmechanismen in beiden Reaktionstypen zweikernige, SO-Brückenliganden enthaltende reaktive Zwischenstufen sehr wahrscheinlich am Reaktionsablauf beteiligt waren. Die in allen Fällen isolierten Triphenyl-chloro-phosphonium-Verbindungen, die möglicherweise die aufgeführten, ein- zwei- und vierkernigen Chloronickelat-anionen enthalten, stellen bislang nicht bekannte, neue Verbindungen dar. Vergleichbare Tetraorganylphosphonium-Salze liegen in einer Reihe von Ni-Komplexen des Typs $[\text{Ph}_3\text{P}^+][\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)]^{3,173)}$ vor, ebenso in den Salzen $[\text{R-CH}_2\text{-PPh}_3]_2[\text{MX}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cd}, \text{Pt}$)¹⁷¹⁾.

Interessanterweise entstehen bei der Redox-Reaktion von Et_3P mit CuCl_2 Triäthyl-chloro-phosphoniumsalze von ein- und zweikernigen Chlorocupraten(I), $[\text{Et}_3\text{PCl}]^+[\text{CuCl}_2]^-$ und $[\text{Et}_3\text{PCl}]^+[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ¹⁷³⁾. Dagegen entstehen bei der entsprechenden Reaktion mit Ph_3P nur Ph_3PCl_2 und $\text{Ph}_3\text{P-Cu(I)}$ -Komplexe¹⁷³⁾.

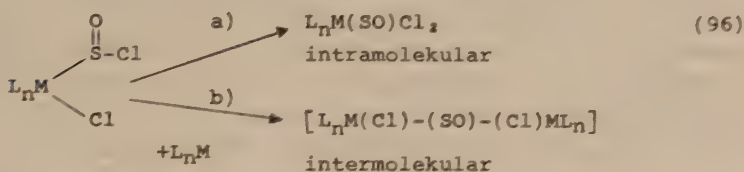
2.1.3. Reaktionen von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$ mit SOCl_2

Die in den voranstehenden Abschnitten 2.1.1. und 2.1.2. aus mechanistischen Gründen formulierten, zweikernigen, SO-verbrückten Zwischenstufen, die durch intermolekulare, zweifache oxidative Addition entstanden sein sollen, können sich bei Vernachlässigung einer nicht wahrscheinlichen Dreierstoßreaktion nur dann bilden, wenn die im ersten Reaktionsschritt



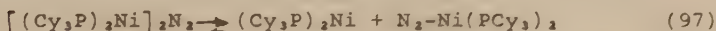
erzeugten Chloro-thionyl-Komplexe eine genügend große Lebensdauer haben, um mit weiterem L_nM intermolekular weiter zu reagieren.

Bei den denkbaren Konkurrenzreaktionen



könnte der Weg a) dann bevorzugt sein, wenn L_nM ein koordinativ stark ungesättigtes System mit ausgeprägtem Elektronenüberschuß am Metall darstellt. Es lag daher nahe, eine entsprechende Reaktion zu untersuchen. Dazu bot sich die Verwendung von $[(Cy_3P)_2Ni]_2N_2$ an, da dieser Komplex sehr leicht N_2 abspaltet und somit auf einfache Weise Zugang zu $[(Cy_3P)_2Ni]$ ansonsten schwieriger erhältlichen Spezies, $(R_3P)_2M$, gewährt.

In Lösung beobachtet man folgendes Gleichgewicht¹⁷⁴⁾:



Besonders wichtig ist hierbei, daß in keiner Phase der Dissoziation freies Cy_3P entsteht und somit die bei Reaktionen mit $(Ph_3P)_4Pd$ festgestellten Komplikationen nicht bestehen. Zusätzlich konnten die durch ausgezeichnetes σ -Donorvermögen bekannten, raumerfüllenden Tricyclohexylphosphinliganden^{175a)} bei der Stabilisierung von zu erwartenden SO-Komplexstufen sowohl elektronisch als auch sterisch von Nutzen sein.

Die Reaktion mit $SOCl_2$ wurde in Toluol bei ca. $-90^\circ C$ durchgeführt (Molverhältnis $[Ni] : SOCl_2 = 2:1$). Beim Zutropfen des in Toluol gelösten $SOCl_2$ ist schon zu Beginn der Reaktion eine Gasentwicklung des zunächst dunkelroten Reaktionsgemisches feststellbar.

Diese hält auch während der genannten Reaktionsdauer an. Nach beendeter Reaktion liegt neben einer schwarz-roten Lösung ein dunkelroter Niederschlag vor, der nach Erwärmen auf Raumtemperatur abgetrennt wird. Das im trockenen Zustand rosa gefärbte, feinpulvrige Produkt hat nach analytischen Daten (C, H, Cl, S) die Zusammensetzung: $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{NiCl}_2]_2(\text{SO})$. Da keine Sauerstoff-Analysen durchgeführt wurden, kann auch ein Komplex mit der Summenformel $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{NiCl}_2]_2\text{S}$ nicht ausgeschlossen werden, zumal auch hier eine noch recht gute Übereinstimmung mit den Analysenwerten bestehen würde.

Auch mittels des IR-Spektrums ist diese Frage nicht eindeutig zu entscheiden. Es ist hinsichtlich Bandenmusteranzahl und -lage deckungsgleich mit einem Vergleichsspektrum von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ und demnach außer einer deutlichen Bandenverbreiterung zwischen 900 und 1200 cm^{-1} keine zusätzliche, der Absorption eines SO-Liganden zuzuschreibende Bande vorhanden. Es wäre jedoch denkbar, daß die ν_{SO} -Bande durch eine der zahlreichen Cy_3P -Absorptionen zufällig verdeckt wird. Der recht deutliche Schwefelgehalt von 3,53 % läßt sich auch nicht auf die Anwesenheit von freiem oder koordiniertem Cy_3PS zurückführen, da entsprechende Banden ebenfalls fehlen^{176, 177)}. Die Annahme einer trans-NiCl_2 -Gruppierung folgt aus der hochfrequenten Lage der starken ν_{Cl} -Absorption bei 390 cm^{-1} , wie man sie im allgemeinen bei quadratisch-planaren Komplexen der Art, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, mit $\text{trans-Konfiguration}$ vorfindet¹⁷⁸⁾.

Kohlenstoff- und Chlorgehalt sprechen gegen ein Vorliegen von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$. Der homogene Charakter, die Unlöslichkeit in Toluol und das gut aufgelöste IR-Spektrum des Produktes machen ein Substanzgemisch wenig wahrscheinlich. Zur endgültigen Klärung bedarf es daher noch weitergehender Untersuchungen.

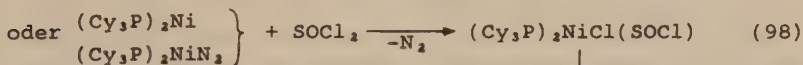
Aus dem rot-violetten Filtrat kann nach dem Einengen eine zweite Fraktion, ein hellrot-violettes Produkt isoliert werden, dessen IR-Spektrum und Cl-Gehalt nahelegen, daß es

sich hierbei im wesentlichen um $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ handelt.

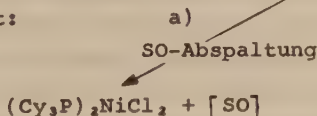
Das hellviolette Filtrat hinterläßt nach dem Entfernen des Lösungsmittels einen heterogenen, aus hellvioletten und farblosen Produkten bestehenden, nicht näher charakterisierbaren Rückstand, dessen IR-Spektrum eine sehr starke, neue Bande bei 630 cm^{-1} aufweist, die ν_{PS} von Cy_3PS zugeordnet wird. (Lit.¹⁷⁶⁾: 619 cm^{-1}). Da im Erwartungsbereich für ν_{PO} von Cy_3PO ¹⁷⁹⁾, $1140\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$, nur wenig charakteristische Banden von schwacher bis mittlerer Intensität vorhanden sind, liegt der Schluß nahe, daß Cy_3PS einen vorherrschenden Bestandteil des Rückstandes ausmacht und Cy_3PO nur in kleineren Anteilen vorhanden sein kann.

Reaktionsmechanismus:

Die beiden ersten Fraktionen enthalten nach Ausbeute und Zusammensetzung 35,3 % bzw. 13,1 % des eingesetzten Nickels und 70,8 % bzw. 28,4 % des mit SOCl_2 eingesetzten Chlors, zusammen also ca. 50 % des vorhandenen Nickels und ca. 100 % des eingesetzten Chlors. Es sind demnach nur ca. 50 % der anwesenden $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}$ -Spezies mit dem gesamten SOCl_2 in Reaktion getreten, d.h. die erwartete 1:1-Reaktion nach



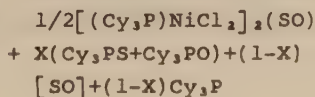
scheint eingetreten zu sein. Anhand der gefundenen Produkte werden weitere Reaktionen vermutet:



Cl⁻-Wanderung

b) SO-Abspaltung bzw. teilweise Reaktion mit Cy_3P und Dimerisierung

Das abgespaltenen SO sollte sich schnell weiter zersetzen nach:



und der dabei gebildete Schwefel könnte wiederum unter Cy_3P -Abstraktion zu Cy_3PS abreagieren, wodurch die festgestellte, bevorzugte Cy_3PS -Bildung erklärbar wird.

Der gebildete, zweikernige SO -Komplex ist in Toluol schwerlöslich und könnte daher durch Uebergang in den festen Zustand stabilisiert sein.

Selbst bei tiefer Temperatur tritt die SO -Abspaltungsreaktion a) in Konkurrenz mit b), wie die Isolierung von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ aus der Reaktionslösung zeigt. Bei Raumtemperatur ist sie dominierend: Bei der Umsetzung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$ mit SOCl_2 in Toluol bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:2 entsteht reines $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ als Hauptprodukt.

Im Unterschied zu den übrigen beschriebenen Reaktionen von (R_3P) -Komplexen mit SOCl_2 scheint die Reaktion 2.1.3. unter intermediärer Freisetzung von SO zu verlaufen, da hier offenbar die Geschwindigkeit der SO -Abspaltung größer als die der Reaktion mit fest an das Metall gebundenem Cy_3P ist und auch freies Cy_3P für Abfangreaktionen nicht zur Verfügung steht.

2.1.4. Reaktion von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2

Da Cy_3P ein wesentlich besserer σ -Donor ist als $\text{Ph}_3\text{P}^{175a)}$, sollte es, verglichen mit den entsprechenden Ph_3P -Komplexen, in Komplexen mit Ni(II) und Ni(III) fester an das Metall gebunden und demgemäß auch zur Stabilisierung höherer Ni -Oxidationsstufen geeigneter sein. Die zu den voranstehenden Reaktionen unter 2.1.2. analogen Umsetzungen von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 versprachen daher größere Erfolgsaussichten hinsichtlich der Bildung stabiler, einkerniger Ni(III) oder zweikerniger, SO -verbrückter Ni(II) - oder Ni(III) -Komplexe. Die durchgeführten Versuche konnten dies jedoch nicht bestätigen, da keine eindeutig charakterisierbaren Produkte entstanden bzw. isoliert werden konnten.

Die vermutlich vorliegenden Substanzgemische lassen einen Reaktionsablauf vermuten, der allein weder durch eine oxidative Additions-reduktiv. Eliminierungs-Folge noch durch eine Oxidation von Ni(II) zu Ni(III) beschrieben werden kann.

Variante a) Reaktion in Toluol bei 0°C bis 20°C,
Molverhältnis [Ni] : SOCl_2 = 2:1

Nachdem eine Lösung von SOCl_2 in Toluol zur vorgelegten Lösung bzw. Suspension von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ in Toluol bei 0°C zugetropft worden war, setzt unter Blaufärbung des anfänglich weinroten Gemisches langsam eine sichtbare Reaktion ein. Nach Entfernen des Eisbades ist nach etwa zwei Stunden eine tiefdunkelblaue Lösung entstanden, in der ein blau-violetter Niederschlag suspendiert ist. Dieser ergibt nach dem Isolieren einen hellvioletten, sehr feinpulvrigen Feststoff, dessen gut aufgelöstes IR-Spektrum im Bandenmuster mit einem $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ -Vergleichsspektrum identisch ist; die Bandenlagen (auch ν_{NiCl} bei 393 cm^{-1}) sind teilweise um etwa $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ hochfrequent verschoben. Zusätzliche Banden bei 592 cm^{-1} (m) und 545 cm^{-1} (schw-m) werden P-Cl-Valenzschwingungen von anwesendem Cy_3PCl_2 oder Phosphoniumsalzen zugeordnet, da sie in einer, der Luft ausgesetzten, vorher mit Toluol befeuchteten Probe nicht mehr vorhanden sind, während sich am übrigen IR-Spektrum nichts verändert hat.

Die so behandelte Probe verliert auch teilweise den blauen Farbton und sieht nach der Hydrolyse violett-weinrot aus. Färbung, IR-Spektrum, Schwerlöslichkeit in Toluol und analytische Daten (C, H, Cl) legen nahe, daß es sich bei dieser ersten Fraktion im wesentlichen um den quadratisch-planaren, zweikernigen Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{NiCl}_2]_2$ handelt. Ausbeute ca. 49 % bezogen auf eingesetzten Ni-Komplex. Das dunkelblau gefärbte Filtrat bleibt selbst beim Einengen auf etwa ein Fünftel seines ursprünglichen Volumens noch eine klare Lösung.

Vergleichbare Lösungen der in unpolaren Lösungsmitteln extrem gut löslichen $(R,P)_2NiX_2$ -Komplexe, z.B. aus den $Ni(II)$ -Komplexen durch Oxidation mit NOX erhältlich¹⁰⁰⁾, zeigen ebenfalls intensive blaue oder grüne Färbungen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die tiefblaue Farbe der Lösung von $(Cy,P)_2NiCl_2$ herrührt.

Beim Versuch, mit Petroläther den gelösten Komplex auszufällen, entsteht ein dunkler, öligler Niederschlag von halbfester Konsistenz, der sich nach ca. 12-stündigem Rühren in einen lockeren, hellblauen Niederschlag umwandeln läßt. Seine analytische Zusammensetzung entspricht zwar ungefähr der Formulierung $(Cy,P)_2NiCl_2$, jedoch resultiert aus seiner nun feststellbaren Schwerlöslichkeit in Toluol, sowie seinem IR-Spektrum, das neben den für $(Cy,P)_2NiCl_2$ typischen Banden eine Reihe weiterer Absorptionen aufweist, daß diese Verbindung als solche nicht mehr vorliegen kann und bei der Isolierung offenbar Zersetzung zu einem nicht weiter charakterisierbaren Substanzgemisch stattgefunden hat.

Auch Jensen und Mitarbeiter konnten bei Oxidationen von Ph,P und Cy,P -haltigen $Ni(II)$ -Komplexen niemals reine $Ni(III)$ -Komplexe isolieren¹⁰⁰⁾.

Bei Annahme der voranstehenden Zusammensetzung enthält der graublaue Feststoff ca. 50 % des eingesetzten Nickels. Im IR-Spektrum des heterogenen Reaktionsrückstandes fallen zwei starke bis sehr starke Banden bei 1162 cm^{-1} und 632 cm^{-1} (Dublett) auf, die ν_{PO} bzw. ν_{PS} von Cy_2PO und Cy_2PS zugeordnet werden^{177,178)}. Daher sind Cy_2PO und Cy_2PS als Hauptbestandteile des Rückstandes anzusehen. Nimmt man ein ungefähr äquimolares Verhältnis an, so würde dieses Gemisch ca. 40-50 % des in Form von $SOCl_2$ eingesetzten SO -Fragments enthalten.

Variante b) Reaktion in Toluol bei $20^\circ C$ im
Molverhältnis 1:1

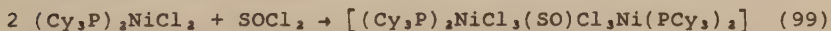
Das im Vergleich zur Variante a) in 100 %igem Ueberschuß

eingesetzte SOCl_2 scheint den Reaktionsablauf weiterhin zu komplizieren. Die aus der ebenfalls blau gefärbten Reaktionslösung isolierten Produkte lassen sich weder durch ihre analytischen Daten noch aus ihren schlecht aufgelösten IR-Spektren charakterisieren. Banden von starker bis sehr starker Intensität bei 560 bis 570 cm^{-1} (ν_{PCl}) lassen in allen violett bis hellblau gefärbten Produkten auf die Anwesenheit von Cy_3PCl^+ -Ionen schließen.

Im hellgrünen Reaktionsrückstand gibt sich Cy_3PO durch eine sehr starke ν_{PO} -Bande bei 1162 cm^{-1} als wesentlicher Bestandteil zu erkennen. Daneben ist noch wenig Cy_3PS vorhanden (ν_{PS} : 629 cm^{-1} ; schw)

Reaktionsmechanismus

Die Reaktionen von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 scheinen in ersten Reaktionsschritt analog zu den entsprechenden Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ abzulaufen, d.h. durch zweifache intermolekulare oxidative Addition werden Ni(III) -Komplexe gebildet, wahrscheinlich in Form eines intermediär entstehenden zweikernigen, SO -verbrückten Ni(III) -Komplexes:



Teilweise reduktive Eliminierung von Cy_3PCl_2 , Reaktion von koordiniertem SO mit Cy_3P -Liganden und Abspaltung von SO ermöglichen als denkbare Folgereaktionen dieser Zwischenstufe eine Erklärung für die Bildung der gefundenen bzw. vermuteten Reaktionsprodukte.

Eine primäre Reaktion von SOCl_2 mit abstrahiertem Cy_3P ist aufgrund relativ fester Bindung von Cy_3P an Ni(II) nur wenig wahrscheinlich und könnte im übrigen auch nicht die Oxidation von Ni(II) zu Ni(III) erklären, die sogar in den Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ als primärer Reaktionsschritt stattgefunden hat. Im Gegensatz zu den Ph_3P -Komplexen ist der Cy_3P - Ni(III) -Komplex zumindest in Toluollösung offenbar recht stabil, wodurch wiederum der stabilisierende, auf den

ausgeprägten σ -Donoreigenschaften beruhende Effekt von Cy_3P bestätigt wird.

Daß in Variante a) dennoch nur ca. 50 % des Ni als gelöster Ni(III)-Komplex vorlagen, läßt sich dadurch erklären, daß sich wegen der geringen Lösungsmittelmenge jeweils nur ein Teil des eingesetzten $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ neben der gesamten, eingesetzten SOCl_2 -Menge in Lösung befand, so daß ständig ein Ueberschuß an SOCl_2 zu der gewünschten 2:1-Stöchiometrie vorlag und, wie in Variante b), zu weiteren Reaktionen Anlaß geben konnte.

Die untersuchten Reaktionen von SOCl_2 mit Komplexen der leichteren Uebergangsmetalle Ni und Pd führten außer einem, noch nicht ausreichend bewiesenen Beispiel in Abschnitt 2.1.3. in keinem Fall zu stabilen Komplexen mit SO- oder SOCl -Liganden.

Eine Fortsetzung dieser Untersuchungen erschien daher nur noch unter Verwendung von Komplexen mit schwereren Uebergangsmetallen sinnvoll, zumal sich dabei zwei Faktoren günstig auswirken konnten: Einmal nimmt bei vergleichbaren Komplexen die Tendenz zur oxidativen Addition eines Moleküls X-Y zu^{6,13)}, zum anderen neigen die schwereren Uebergangsmetalle stärker zur Bindung von großen Donoratomen. Oxidative Additionsreaktionen von planar-quadratischen Ir(I)-Komplexen sind durch eine Vielzahl von Beispielen außerordentlich gut belegt^{5,7,8,13)}, so daß ihre Verwendung zu Reaktionen mit SOCl_2 als vorläufiger Abschluß dieser Versuchsreihe logisch war.

*

2.2. Reaktionen von Ph_3P - und TPE -Ir-Komplexen mit SOCl_2

2.2.1. Reaktionen von SOCl_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$

Ergebnisse dieser Reaktion sind aus der Literatur bisher nicht bekannt. Lediglich Halpern und Chock erwähnen ihre Durchführung, ohne jedoch Reaktionsprodukte charakterisiert

*TPE = $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$

zu haben¹⁸⁰⁾.

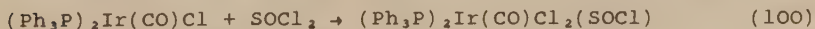
Die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 wurde in mehreren Varianten untersucht, die sich im wesentlichen in der Wahl verschiedener Molverhältnisse der Reaktanten unterscheiden.

Variante a) Reaktion in Benzol bei 20°C

Molverhältnis $[\text{Ir}] : \text{SOCl}_2 = 1:1$

Beim Zutropfen einer Lösung von SOCl_2 in Benzol zur vorgelegten, hellgelben Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ tritt sofort eine grüne Verfärbung der Reaktionslösung ein, deren Intensität sich etwa bis zum halben Umsatz stetig vergrößert. Die hierbei erhaltene, dunkelmoosgrüne Farbe nimmt bei weiterem SOCl_2 -Zusatz wieder in ihrer Intensität ab. Nach vollständiger SOCl_2 -Zugabe ist eine klare orangegelbe Lösung entstanden, aus der nach erfolgtem Einengen im Vakuum und nachfolgender Petrolätherzugabe hellgelbes feinkristallines $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl})$ erhalten werden kann. Aus dem intensiv gelben Filtrat kann durch die gleiche Prozedur eine weitere Fraktion dieses Produktes isoliert werden. Aus den IR-Spektren (Abb. 15) gibt sich anwesendes Benzol durch eine Bande bei 779 cm^{-1} zu erkennen; die Analysen zeigen, daß der Chlorothionyl-Komplex mit etwa 1-1,5 Mol Benzol kristallisiert.

Die Ausbeute von ca. 90 % macht deutlich, daß eine oxidative Addition nach



nahezu quantitativ erfolgt ist.

Im Rückstand des Filtrats der zweiten Fraktion läßt sich IR-spektroskopisch die Anwesenheit von Ph_3PO oder Ph_3PS eindeutig ausschließen. Dies ist eine weitere Bestätigung des glatten Reaktionsverlaufs nach Gl. (100).

Durch gründliches Waschen bzw. Digerieren mit Aether läßt sich das anhaftende Benzol leicht entfernen und die nunmehr lösungsmittelfreien Fraktionen sind sowohl hinsichtlich ihrer IR-Spektren als auch ihrer Analysenwerte identisch.

IR-Spektren und Struktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl}_2)$

In Abb. 15 sind die IR-Spektren der benzolhaltigen Verbindung (I) und der benzolfreien Verbindung (II) im Bereich $2300-250\text{ cm}^{-1}$ sowie ein Spektrenausschnitt im ν_{CO} -Bereich der in CH_2Cl_2 gelösten, benzolfreien Verbindung wiedergegeben (IIa). Zur Spektrendiskussion sollen zunächst nur II und IIa herangezogen werden.

Sowohl Bandenlage als auch -muster, insbesondere im Bereich $500-550\text{ cm}^{-1}$, der Ph_3P -Absorptionen, sind nahezu deckungsgleich mit Spektren von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{COIrCl}$ aber auch von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, bestätigen also damit das Vorliegen einer $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}$ -Gruppierung. Systematische schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Mastin an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(II)}$ -Komplexen¹⁸¹⁾ zeigen, daß ein nahezu gleiches Bandenmuster als zuverlässiger Indikator einer $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Anordnung gelten kann.

Die hohe Lage der CO-Absorptionen bei 2081 und 2062 (Dublett) cm^{-1} schließt die Annahme eines $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}-\text{SOCl}_2$ -Addukts aus und spricht für einen, durch oxidative Addition nach Gl. (100) gebildeten Ir(III) -Komplex⁷⁾. Die Aufspaltung von ca. 20 cm^{-1} kann auf Kristallfeldeffekte zurückgeführt werden, da in Lösung (CH_2Cl_2) nur eine Absorption bei 2079 cm^{-1} erscheint. Diese ist damit um ca. $8-9\text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Mittelwert der beiden Feststoffbanden hochfrequent verschoben, was jedoch durchaus im Bereich des Normalen liegt¹⁸²⁾.

Eine scharfe Bande von mittlerer bis starker Intensität bei 1124 cm^{-1} wird der SO-Valenzschwingung des Chlorthionyl-Liganden zugeordnet. Sie liegt ca. 100 cm^{-1} tiefer als ν_{SO} von flüssigem SOCl_2 (1229 cm^{-1} ^{187, 127}).

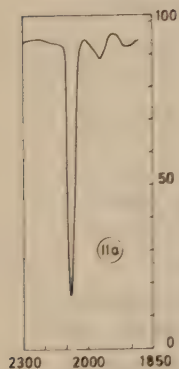
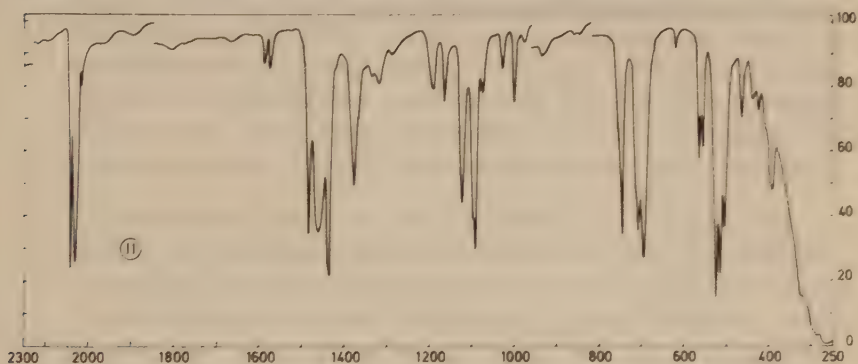
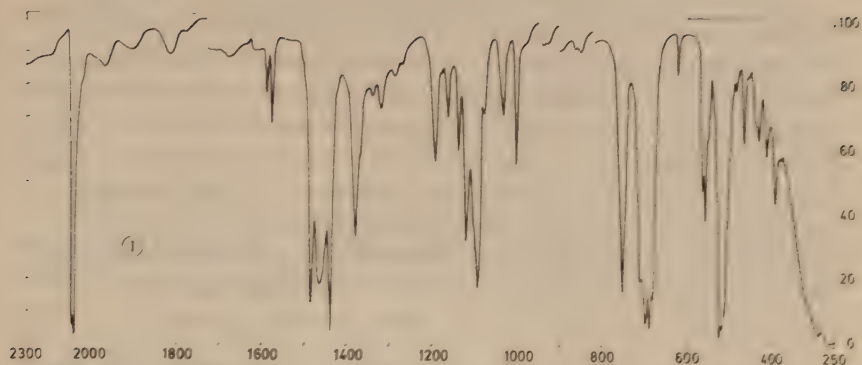


Abb. 15: IR-Spektren von
 I $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl}_2)$
 • ca. 1,7 C_6H_5

II $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl}_2)$
 Nujol-Verreibung, KBr

IIa ν_{CO} -Bereich von
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl}_2)$ in
 CH_2Cl_2 , KBr

Faßt man den Komplex als Thionylchlorid-Derivat auf, in welchem ein Cl-Atom durch den weniger elektronegativen Ir-Komplexrest substituiert ist, so kann man ihn mit SOCl_2 -Derivaten vergleichen, die z.B. folgende Strukturelemente enthalten: C-SO-Cl ($\nu_{\text{SO}} \approx 1150 \text{ cm}^{-1}$)¹⁰⁷⁾, P-SO-Cl ($\nu_{\text{SO}} \approx 1130 - 1140 \text{ cm}^{-1}$)¹⁰⁷⁾. Realistischer erscheinen jedoch folgende Formulierungen: Ir-SOCl entsteht durch Koordination eines $\cdot\text{SOCl}$ -Radikals an den $\cdot\text{Ir(II)}$ -Komplexrest, wobei ν_{SO} durch π -Rückbindung gegenüber freiem $\cdot\text{SOCl}$ erniedrigt ist (ν_{SO} von $\cdot\text{SOCl}$ ist nicht bekannt, sollte jedoch zwischen ν_{SO} von SOCl_2 und SO liegen).

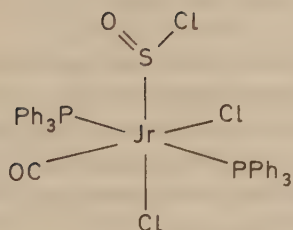
Dem Mechanismus der oxidativen Addition am besten gerecht wird die Annahme eines Chlorothionyl-Anions, das an Ir(III) gebunden ist und dessen SO-Frequenz durch σ -Donorbindung zum Metall erhöht ist. $\text{SOCl}^\ominus$ würde einem Lewis-Säure-Base-Addukt von SO und $\text{Cl}^\ominus$ entsprechen, vergleichbar mit dem $\text{Cl}^\ominus$ -Addukt von SO, (126). Es liegt daher nahe, der Ir-S $\overset{\text{O}}{\parallel}$ Cl-Anordnung eine Polarisierung nach Ir-S $\overset{\delta+}{\parallel}$ Cl $\overset{\delta-}{\text{Cl}}$ zuzuschreiben.

Eine weitere neue Bande bei 392 cm^{-1} von mittlerer Intensität erlaubt zwei Zuordnungsmöglichkeiten: Sie könnte einmal der S-Cl-Valenzschwingung zugeordnet werden, die damit, parallel zu ν_{SO} , gegenüber dem Durchschnittswert $\bar{\nu}$ aus $\nu_{\text{S-Cl, asym}}$ und $\nu_{\text{S-Cl, sym}}$ von SOCl_2 (443 bzw. 490 cm^{-1})¹²⁷⁾ 467 cm^{-1} um etwa 75 cm^{-1} niederfrequent verschoben ist, zum anderen könnte man sie auch einer Ir-S-Valenzschwingung zuschreiben. Vergleichbare Daten für $\nu_{\text{Ir-S}}$ fehlen bisher, jedoch sind einige Literaturwerte von S-Donoren enthaltenden Ni, Pd, Pt-Komplexen bekannt: $\nu_{\text{NiS}} \approx 380 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{PdS}} \approx 312-348 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{PtS}} \approx 426-445 \text{ cm}^{-1}$ (103). Der beobachtete Bereich würde demnach gut mit $\nu_{\text{IrS}} = 392 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmen. Eine Bande von ähnlicher Lage sollte man dann aber auch in den bekannten Sulfinato¹⁰⁴⁾-Sulfenato- und Alkoxysulfenato-Ir(III)-Komplexen¹¹⁷⁾ erwarten. Davon wird jedoch nicht berichtet. Es erscheint daher vorläufig vernünftig zu sein, die Absorption bei 392 cm^{-1} der S-Cl-Valenzschwingung des Chlorothionyl-Liganden zuzuordnen.

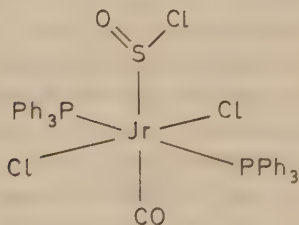
Eine Ir-Cl-Valenzschwingung kommt für diese Bande nicht in Frage, da deren Frequenzbereiche in charakteristischer Abhängigkeit von dem zu Cl transständigen Liganden bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen zu finden sind¹⁸³⁾. Selbst bei vorliegender trans-IrCl₂-Gruppierung erscheint ν_{IrCl} nicht höherfrequent als im Intervall 330-302 cm⁻¹ ¹⁸³⁾.

In den Spektren I und II wird der ν_{IrCl} -Bereich von dem Transmissionsabfall der KBr-Platten verdeckt, so daß Aussagen über die Ir-Cl-Valenzabsorptionen bislang noch nicht möglich sind.

Aus der bewiesenen Anwesenheit von trans-(Ph₃P)₂Ir und des SOCl-Liganden folgen zwei Strukturmöglichkeiten, die in Abbildung 16 dargestellt sind.



cis-Dichloro



trans-Dichloro

Abbildung 16: Strukturvorschläge für (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl₂(SOCl)

Ionische oder polymere Strukturen lassen sich aufgrund der guten Löslichkeit in Benzol und Toluol ausschließen. Der cis-Dichloro-Struktur, bei der sich die neu hinzugekommenen Liganden in trans-Stellung befinden, ist eindeutig der Vorzug zu geben, da man auch bei oxidativen Additionen von beispielsweise $R-SO_2Cl$ ¹⁸⁴⁾, $R-S-Cl$, $R-SOCl$, $ROSOCl$ ¹¹⁷⁾ und $R-COCl$ ¹⁸⁵⁾ an $(Ph_3P)_2COIrCl$ einen stereochemischen trans-Ablauf beobachtet.

Das IR-Spektrum der Benzol-haltigen Verbindung (Abb. 15, I) ähnelt naturgemäß Spektrum II; geringe Unterschiede zeigen sich in der Lage und Aufspaltung der CO-Banden bei 2088 und 2078 cm^{-1} , ferner im ν_{SO} und ν_{S-Cl} -Bereich mit Absorptionen bei 1137 cm^{-1} (schw-m) und 1119 cm^{-1} (m-st) bzw. bei 391 cm^{-1} (m) und 387 cm^{-1} (schw-m). Sie sind vermutlich auf eine veränderte Kristallstruktur zurückzuführen, die durch eingelagerte Benzolmoleküle hervorgerufen wird.

Die Verbindung, $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2(SOCl)$, stellt das erste Beispiel von bislang unbekannten, den S-Chloro-thionyl-Liganden enthaltenden Komplexen dar. Einen analogen Chlorosulfido-Komplex, $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2(SCl)$, konnten Baddley und Hamilton ebenfalls nur durch oxidative Addition von SCl_2 an $(Ph_3P)_2COIrCl$ darstellen ¹²⁰⁾, während entsprechende Reaktionen mit $(Ph_3P)_2Pt(CO)_2$, $(Ph_3P)_4Pt$ und $(Ph_3P)_2Rh(CO)Cl$ zur Halogenierung der Metalle führten. Aus Reaktionen von SCl_2 mit $(Ph_3P)_2Ir(CO)Br$, $(Ph_3P)_2Ir(CO)NCS$ und $[(TPE)_2Ir]^+X^-$ wurden ebenfalls stabile SCl -Komplexe isoliert.

Planar-quadratische Phosphinkomplexe von Ir(I) scheinen demnach eine Ausnahmestellung in ihrer Tendenz und ihrem Vermögen, ungewöhnliche S-Donorliganden binden und stabilisieren zu können, darzustellen.

Variante b)

Versetzt man eine benzolische Lösung von $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ in einem Guß mit überschüssigem $SOCl_2$, so färbt sich die

Lösung momentan intensiv gelb, ohne daß die unter Variante a) beobachtet grüne Verfärbung der Reaktionslösung durchlaufen wird. Anschließend kann durch Ausfällen mit Petroläther reines $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl})$ in Form eines hellgelben, feinkristallinen Feststoffes isoliert werden. Hieraus lassen sich drei Schlüsse ziehen:

- 1.) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl})$ ist gegenüber weiterem SOCl_2 zumindest während der Dauer der Umsetzung (ca. 30 bis 60 Min.) beständig.
- 2.) Die 1:1-Reaktion nach Gl. (100) verläuft sehr schnell, offenbar wesentlich schneller als
- 3.) die Reaktion, die zur grünen Zwischenstufe führt, die zudem an die Anwesenheit von überschüssigem $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ gebunden zu sein scheint.

Es lag daher nahe, Versuche zur Isolierung der grünen Zwischenstufe durchzuführen.

Variante c) Reaktion in Toluol bei 0°C , im Molverhältnis
 $[\text{Ir}] : \text{SOCl}_2 = 2:1$

Aus der nach Vereinigung der Reaktionspartner entsprechend Variante a) erhaltenen, tiefmoosgrünen Reaktionslösung beginnt sich schon nach ca. 10-15 Min. ein heller Niederschlag abzuscheiden, dessen Menge durch rasche Petrolätherzugabe vergrößert werden kann. Das IR-Spektrum des isolierten, hell-olivgrün gefärbten Produktes zeigt die für $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}$ -typischen Banden, daneben vier CO -Absorptionen im Bereich $1940\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$, die ein Substanzgemisch vermuten ließen. Ein Versuch, durch Extrahieren mit kaltem Toluol einen Reinigungseffekt zu erzielen, war nicht erfolgreich. Lediglich die Gesamtmenge des nun weißgrünen Produktes hatte abgenommen, sein IR-Spektrum war nahezu unverändert.

Durch das Vorliegen von scharfen CO -Absorptionen war nahegelegt, aus ihrer Lage qualitative Informationen

und aus ihrem Intensitätsverhältnis ungefähre quantitative Abschätzungen zu entnehmen.

Eine sehr intensive, scharfe Bande bei 2081 cm^{-1} deutet auf das Vorliegen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, als Hauptbestandteil (ca. 50-60 %) hin. (2080 cm^{-1})¹⁸²). Bei größerer Schichtdicke erkennt man auch ν_{IrCl} bei 328 cm^{-1} (326 cm^{-1})¹⁸⁶). Aus der Ausbeute resultiert, daß damit etwa 40-45 % des eingesetzten Ir(I) in Form von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, und damit ca. 90 % des durch SOCl_2 eingesetzten Chlors lokalisiert werden können.

Weitere Absorptionen liegen bei 2030 cm^{-1} , 1995 cm^{-1} und 1946 cm^{-1} mit Intensitäten, die ungefähr 5-10 %, 15-20 % und 20-25 % der Gesamtintensität ausmachen. Die Bande bei 1946 cm^{-1} könnte von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ verursacht sein; im Vergleichsspektrum findet sich ν_{CO} bei 1959 cm^{-1} (1960 cm^{-1})¹⁸⁷). Die niederfrequente Verschiebung um etwa 15 cm^{-1} sollte sich dann durch Wechselwirkungen mit anderen Komponenten im festen Zustand erklären lassen. Die beiden anderen Banden bei 2030 und 1995 cm^{-1} liegen in einem für Addukte von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit schwach bis mittelstark π -aciden Liganden typischen Bereich⁷); weitere Interpretationen sind bislang nicht möglich. Weder bei 1100 - 1130 cm^{-1} noch bei etwa 390 - 400 cm^{-1} liegen Banden vor, so daß eine nennenswerte Beimischung des Chlorothionylkomplexes ausgeschlossen werden kann. Dafür findet man eine neue scharfe Bande mittlerer Intensität bei 1035 cm^{-1} , die zweifellos einer S-O-Valenzschwingung zuzuordnen ist, und deren Lage in den in Teil A, Abschnitt 2.3.2.1.2. begründeten Erwartungsbereich eines gewinkelten, end-on gebundenen SO-Liganden fällt.

Im gelbgrünen Filtrat bzw. Eluat der ersten Fällung bildet sich nach eintägigem Stehen ein heterogener gelb/grüner Niederschlag, der sich anhand seines IR-Spektrums leicht als Gemisch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, ν_{CO} bei 2081 cm^{-1} und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}$, ν_{CO} bei 2024 cm^{-1} , $\nu_{\text{SO,asym}}$: 1200 , 1187 cm^{-1} und $\nu_{\text{SO,sym}}$ 1050 cm^{-1} (2020 cm^{-1} ; 1198 und

1185 cm^{-1} , 1048 cm^{-1}) ¹⁸⁷⁾ identifizieren läßt. Daneben liegt in geringerem Anteil noch $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit ν_{CO} bei 1941 cm^{-1} vor.

Variante d)

Verfährt man wie unter c), jedoch mit dem Unterschied, daß man die Reaktion bei Raumtemperatur durchführt, so beobachtet man zunächst ebenfalls eine tiefmoosgrün gefärbte Lösung, die jedoch im Laufe von ca. 20-30 Min. zugunsten einer olivbräunlichen Verfärbung zurückgeht. Nach etwa eintägigem Rühren bei Raumtemperatur ist neben einem gelblich-grünen Niederschlag eine hellgrüne Lösung entstanden. Nach Petrolätherzugabe und weiterem eintägigen Rühren können etwa 80 % der eingesetzten Reaktantenmassen in Form eines hellgrünen Feststoffes isoliert werden, dessen Hauptbestandteile $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3$ (ca. 40 %), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}$ (ca. 35 %) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ (ca. 20 %) IR-spektroskopisch ermittelt werden können. Der Ir-SO₂-Komplex enthält damit ca. 50 % des als SOCl₂ eingesetzten Schwefels und ca. 100 % des Sauerstoffs.

Zur Verdeutlichung der Unterschiede sind in Abbildung 17 die IR-Spektren der hellgrünen Reaktionsprodukte aus Variante c) und d) noch einmal gegenübergestellt. Das Entstehen eines Ir-SO₂-Komplexes und die Bildung der schwefelfreien Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3$ bei der 2:1-Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl₂ lassen sich logisch nur durch das intermediäre Vorkommen von Schwefelmonoxid deuten, wobei aus der erhaltenen Menge an SO₂-Komplex die typische SO-Zersetzungreaktion zu folgern ist:



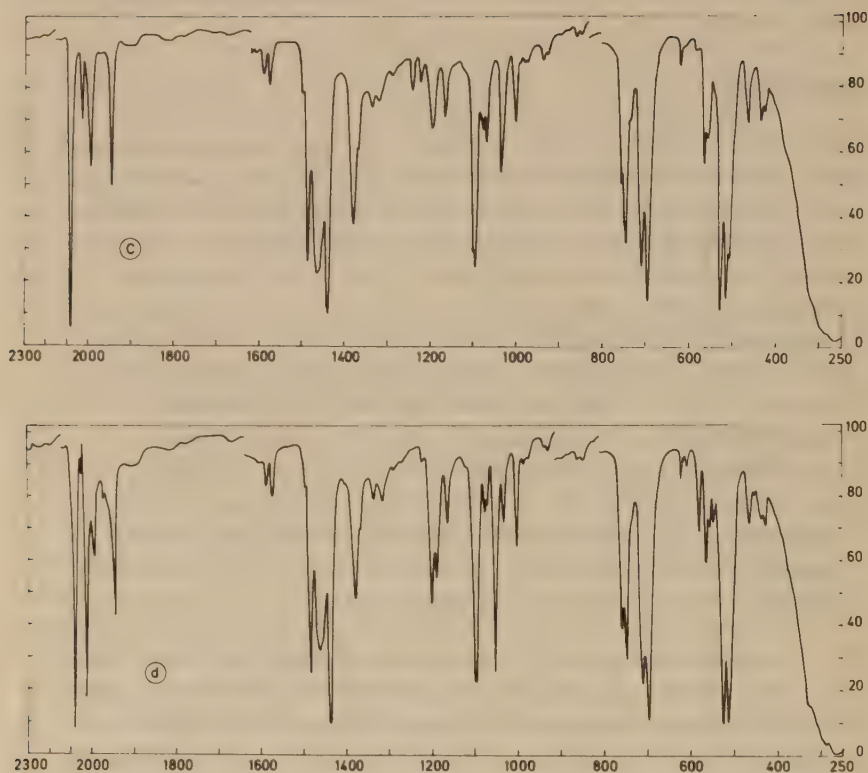
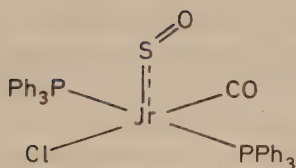


Abbildung 17: IR-Spektren der hellgrünen Reaktionsprodukte aus Variante c) und d); Nujol-Verreib., KBr

Es ist daher auch nicht zu spekulativ wenn man die SO-Absorption bei 1035 cm^{-1} des in Variante c) isolierten Reaktionsproduktes einem an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ koordinierten SO-Liganden zuordnet. In Analogie zur bekannten Struktur des SO_2 -Komplexes^{1,2,3)} kann man dafür den folgenden Strukturvorschlag als plausibel annehmen. Der vorgeschlagene SO-Komplex kann jedoch nur



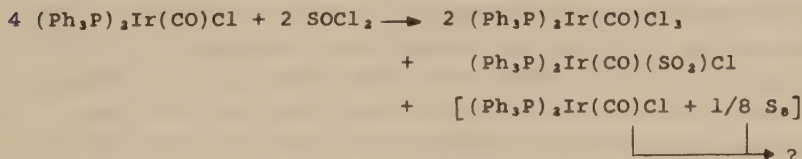
intermediären Charakter aufweisen, da in nach längerer Reaktionsdauer isolierten Produkten an besagter Stelle keine Bande mehr zu finden ist (wenn man von der in allen Ph_3P -Komplexen festzustellenden, schwachen

Bande bei $\text{ca. } 1032 \text{ cm}^{-1}$ einmal absieht).

Die gelungene Isolierung einer geringen Beimengung des SO-Komplexes läßt sich aus der Reaktionstemperatur (0°C), der kurzen Reaktionsdauer und der möglichst rasch erfolgten Ausfällung der Reaktionsprodukte erklären.

Aus den erhaltenen Produkten läßt sich für die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 im Molverhältnis 2:1 folgende Bruttoreaktionsgleichung angeben:

(101)

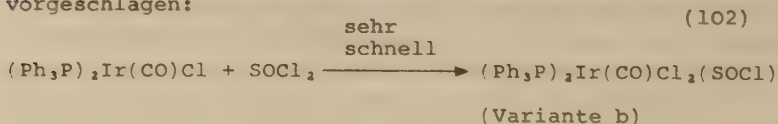


Eine Folgereaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit S_8 sollte unter den milden Bedingungen der Varianten c) und d) vernachlässigbar langsam ablaufen, denn in siedendem Benzol beobachtet man selbst nach sechsständiger Reaktionsdauer nur einen 60 %igen Umsatz¹⁰⁸⁾.

Reaktionsmechanismus

Die Frage nach der grünen Reaktionsstufe, die außer in Variante b) immer beobachtet wurde, ist noch nicht geklärt. Jedoch kann man aus der Existenz bekannter, ebenfalls grün gefärbter, fünffach koordinierter Komplexe, wie z.B. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}$ ¹⁸⁹⁾ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrCl}_2(\text{SO}_2\text{R})$ ¹⁸⁴⁾ den Schluß ziehen, daß die mossgrüne Farbe von einer gleichfalls fünffach koordinierten Ir-Komplexzwischenstufe herührt, die den Reaktionsablauf nach Gl. (100) und (101) ermöglicht. Die Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO})\text{Cl}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}$ scheiden aus, da deren Existenz nach Gl. (101) an die Entstehung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, geknüpft ist, dessen Bildung aber in Variante a) nicht beobachtet wird. Auch ein zweifaches, intermolekulares Additionsprodukt, das bei den Reaktionen von SOCl_2 mit $\text{R}_3\text{P-Ni}$ -Komplexen offenbar eine große Rolle spielt, ist hier sehr unwahrscheinlich und zwar aus zwei Gründen:

Sechsfach koordinierte Ir(III)-Verbindungen sind in der Regel nur beige bis hellgelb gefärbt. Die Lewis-Basizität von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ ist klein genug, um selektive Reaktionen (Adduktbildung mit Lewissäuren ¹⁹⁰⁾, oxidative Additionen ¹⁸⁵⁾) zu ermöglichen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit und das Ausmaß an Reversibilität stark von der Lewisacidität der Reaktionspartner abhängen ^{7, 185, 190)}. Demnach sollte eine oxidative Addition des sich sehr rasch bildenden Chlorothionyl-Komplexes an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ nur sehr langsam erfolgen, eine reversible Adduktbildung könnte jedoch rasch vonstatten gehen und ist im Hinblick auf die Existenz stabiler DMSO-Komplexe mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ¹¹³⁾ auch wahrscheinlich. Deshalb wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



b) Zersetzung in CH_2Cl_2 -Lösung

Eine Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl})$ in CH_2Cl_2 scheidet im Laufe von mehreren Wochen einen gelben Niederschlag aus, wobei sich die Farbe der Lösung zu einer etwas helleren grünlich-braunen Tönung verändert.

Im IR-Spektrum der gelben Substanz fehlen ν_{CO} , ν_{SO} und ν_{SCl} der Ausgangsverbindung, dagegen zeigt eine scharfe, sehr intensive CO-Bande bei 2081 cm^{-1} an, daß $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2$ als Hauptprodukt vorliegt. Daneben ist in kleinerem Anteil $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{HCl}_2$ vorhanden, erkenntlich an einer schwachen Ir-H-Absorption bei 2238 cm^{-1} und ν_{CO} bei 2029 cm^{-1} (m-st) (ν_{IrH} : 2245 cm^{-1} ; ν_{CO} : 2030 cm^{-1})¹⁰²), (ν_{IrH} : 2240 cm^{-1} ; ν_{CO} : 2024 cm^{-1})¹⁹¹). Die Bildung der Ir-H-Verbindung läßt auf eine Reaktionsbeteiligung von CH_2Cl_2 schließen.

Aus den analytischen Daten des Gemisches (C zu niedrig, Cl zu hoch) kann man vermuten, daß die Komplexe mit CH_2Cl_2 auskristallisieren.

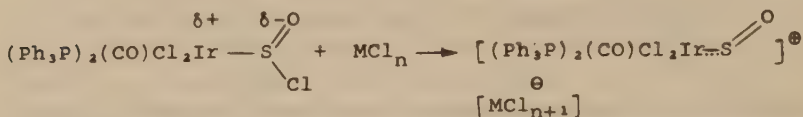
Aus der CH_2Cl_2 -Lösung bleibt nach Entfernung des Lösungsmittels ein graugrüner, fester Rückstand, dessen IR-Spektrum neben den für $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}$ typischen Banden noch schwache Absorptionen bei 1122 cm^{-1} und ca. 400 cm^{-1} (sh) aufweist, die geringe Ueberreste an Chlorothionyl-Komplex anzeigen. Ansonsten scheint ein einheitlicher CO-Komplex vorzuliegen, denn im ν_{CO} -Bereich erscheint nur eine starke Bande bei 2070 cm^{-1} , die somit eine Identität mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2$ ausschließt. Vermutlich handelt es sich hierbei um den Baddley'schen Chlorosulfido-Komplex¹²⁰), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SCl})$,

dessen CO-Absorptionen bei 2072 cm^{-1} (sst), 2051 cm^{-1} (m) liegen. Die beobachtete, leichte Bandenverbreiterung der Absorption bei 2070 cm^{-1} kann von der nicht aufgelösten Aufspaltung herrühren. Die analytischen Daten würden ebenfalls mit dieser Zuordnung annähernd übereinstimmen, außerdem wäre dieses Produkt auch die logische Folge einer Disproportionierungsreaktion nach:

c) Adduktbildung mit Aluminiumchlorid

Die schon erwähnten Untersuchungen der Reaktionen von SOCl_2 mit Lewis-säuren, die in Aceton unter Chloridübertragung verlaufen ¹³⁸⁾, lassen bei entsprechenden Reaktionen des Chlorothionylkomplexes einen ähnlichen Reaktionsablauf erwarten, wobei sich allgemein nach

(106)



ein einfacher Weg zur Synthese kationischer SO-Komplexe anbot.

Erste Versuche mit AlCl_3 erbrachten, daß sowohl bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl})$ mit überschüssigem AlCl_3 in Toluol/ CH_2Cl_2 , als auch bei der Eintopf-Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit überschüssigem SOCl_2 und AlCl_3 in Benzol ein fast farbloses, leicht graues, feinkristallines Reaktionsprodukt entsteht, das sich analytisch als $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl}) \cdot \text{AlCl}_3$ herausstellt. Sein IR-Spektrum, das in Abbildung 18 dargestellt ist, zeigt eindeutig, daß es sich hierbei nicht um die nach Gl. (106) erhoffte, ionische Verbindung handelt. Die hochfrequent verschobene, scharfe CO-Bande bei 2100 cm^{-1} dokumentiert zwar den durch AlCl_3 -Adduktbildung zu erwartenden Elektronenentzug des Komplexes. Die deutlich niederfrequente Verschiebung der Absorption der SO-Valenzschwingung zu etwa 925 cm^{-1} (zwei Bandenkomponenten bei 934 und 920 cm^{-1}) ist jedoch typisch für Sauerstoffgebundene AlCl_3 -Addukte mit Sulfoxiden¹⁹⁵⁾. Die Erniedrigung von ν_{SO} beträgt z.B. bei DMSO-Komplexen annähernd 150 cm^{-1} ¹⁹⁵⁾; im erhaltenen Addukt ist sie mit ca. 200 cm^{-1} erheblich größer, worin sich die größere Polarisierbarkeit des SOCl -Komplexes ausdrückt. Aus der nach $\text{Ir} - \text{SOCl}$ formulierten Polarisierung sollte eine erhöhte Basizität des Thionyl-Sauerstoffes resultieren und dadurch wiederum ein auch beobachteter elektrophiler Angriff durch

AlCl_3 , bzw. Al_2Cl_6 , begünstigt sein.

Der nicht-ionische Charakter des Adduktes folgt zusätzlich aus dem Fehlen einer für AlCl_4^- -Anionen typischen, sehr starken IR-Absorption bei ca. 490 cm^{-1} ¹⁹⁶⁾. Al-Cl-Valenzschwingungen von AlCl_3 -Addukten absorbieren bei etwas höherer Energie im Bereich von $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ¹⁹⁷⁾ und werden daher in Abbildung 18 vermutlich von den Ph_3P -Banden verdeckt. Eine Verbreiterung dieser Banden und Vergrößerung ihrer Intensität ist jedoch deutlich zu erkennen.

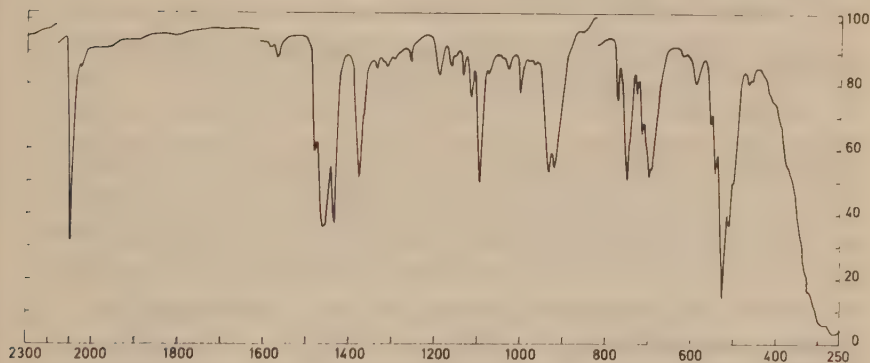
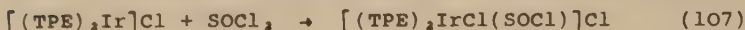


Abbildung 18: IR-Spektrum von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{SOCl}_2) \cdot \text{AlCl}_3$, Nujol-Verreibung, KBr

2.2.2. Reaktionen von SOCl_2 mit $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ und $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$

Der ebenfalls von Vaska erstmals dargestellte, kationische Ir(I)-Komplex, $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]^+$ ¹⁹⁸⁾, erinnert in der Vielfältigkeit seiner Reaktionen an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$; seine Reaktivität

bezüglich koordinativer Additionen ist jedoch erheblich größer und resultiert aus der höheren Basizität des Metalles in diesem Bis-Chelat-Komplex¹⁹⁹⁾. Durch Reaktion mit SCl_2 wird analog zur Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ ein Chlorosulfido-Komplex, $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}(\text{SCl}_2)]\text{Cl}$ ¹⁹⁹⁾, gebildet und man konnte daher fast mit Sicherheit annehmen, daß durch eine entsprechende Umsetzung mit SOCl_2 auf einfache Weise ein zweites Beispiel eines Chlorothionyl-Komplexes zugänglich sein würde:



Die durchgeführten Versuche zeigen jedoch einen davon abweichenden Reaktionsverlauf an.

Variante a) Reaktion in Toluol/ CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, Molverhältnis $[\text{Ir}]: \text{SOCl}_2 = 1:1$

Tropft man eine Lösung von SOCl_2 in Toluol zur vorgelegten tieforange gefärbten Lösung von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ in Toluol/ CH_2Cl_2 , so tritt sofortige Reaktion ein, die sich in einer entsprechenden Aufhellung der Lösung äußert, so daß hierbei mit einer Titration vergleichbare Versuchsverhältnisse vorliegen. Die orangerote Färbung des $\text{Ir}(\text{I})$ -Komplexes war gänzlich verschwunden, nachdem genau die Hälfte der SOCl_2 -Lösung zugetropft und demnach eine Reaktion im Molverhältnis 2:1 vollständig erfolgt war. In der entstandenen, hellgelben Lösung ist auch nach Zugabe der verbliebenen Hälfte an SOCl_2 -Lösung zunächst keine Farbveränderung mehr sichtbar. Innerhalb der darauffolgenden Minuten trübt sich jedoch die Lösung und ein hellgelb-orangefarbener Niederschlag beginnt auszufallen.

Das isolierte, creme- bis orangefarbene, feinpulvrige Produkt besitzt die Brutto-Zusammensetzung $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{SOCl}_2$, enthält jedoch kein $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$, wie sich durch IR-Spektrenvergleich eindeutig herausstellt. Die Ausbeute beträgt etwa 40 %, bezogen auf den Ausgangskomplex.

Aus dem hellgelben Filtrat läßt sich mit einer Ausbeute von ca. 48 % der Ir-H-Komplex, $[(\text{TPE})_2\text{IrHCl}]\text{Cl}$, gewinnen. In seinem IR-Spektrum erkennt man ν_{IrH} bei 2212 cm^{-1} (m), (2216 cm^{-1}) ¹⁹⁸).

Variante b) Reaktion in Toluol/ CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur
Molverhältnis $[\text{Ir}]\text{SOCl}_2 = 2:1$

Zur Ermittlung der primär sich bildenden Reaktionsprodukte wurde die 2:1-Reaktion wie obenstehend beschrieben durchgeführt. Aus der hellgelben Reaktionslösung lassen sich durch fraktionierte Fällung zwei Reaktionsprodukte in vergleichbaren Mengen gewinnen:

Der Trichloro-Ir(III)-Komplex, $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_3]\text{Cl}$, der durch IR-Spektrenvergleich mit authentischem Material identifiziert werden konnte, und wiederum $[(\text{TPE})_2\text{IrHCl}]$, beide in Form schwachgelber, feinkristalliner Feststoffe.

Da unter Variante a) $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$ nicht als Reaktionsprodukt auftritt, intermediär nach Variante b) aber entstanden sein muß, konnte eine sich anschließende Folge-reaktion mit überschüssigem SOCl_2 vermutet werden.

Tatsächlich entsteht bei der (1:1)-Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$ mit SOCl_2 in Toluol/ CH_2Cl_2 nahezu quantitativ das schon unter a) erwähnte Produkt mit der Summenformel $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl} \cdot \text{SOCl}_2$. Ihre IR-Spektren sind deckungsgleich. Die Struktur dieser Verbindung ist noch nicht genau bekannt, jedoch lassen sich aus der IR-Spektrendiskussion einige Strukturelemente ausschließen bzw. vermuten.

In Abbildung 19,II ist das IR-Spektrum dargestellt und zum Vergleich zusätzlich das IR-Spektrum von $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$ unter I aufgeführt.

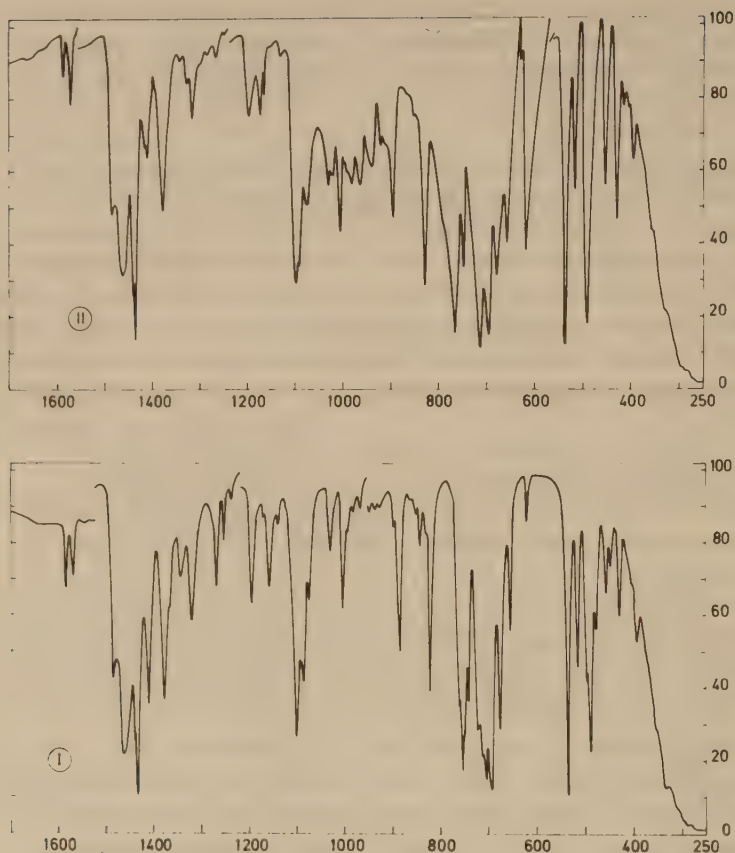


Abbildung 19: IR-Spektren von II: $([(TPE)_2IrCl_2]Cl)_2 \cdot SOCl_2$,
(Nujol-Verr.; KBr) I: $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$

Man erkennt, daß I und II zwar recht ähnlich, aber nicht identisch sind.

Das Spektrum II der neuen Verbindung zeigt folgende Merkmale: Die erste Vermutung, daß das formal anwesende $SOCl_2$ in schon bekannter Weise¹³⁹⁾ an das Cl^- -Anion unter Bildung von $OSCl_2$ -Addukten angelagert ist, kann verneint werden, da im Bereich von $1100-1250\text{ cm}^{-1}$ ent-

sprechende Banden fehlen, wie man sie z.B. in dem $\text{Cl-SO}_2^\ominus$ -Addukt findet¹²⁶⁾. Ueberhaupt liegt im gesamten, dafür in Frage kommenden Bereich keine einzige stärkere Bande vor, die man einer endständigen, schwefelgebundenen SO-Gruppe zuordnen könnte.

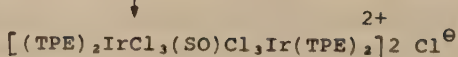
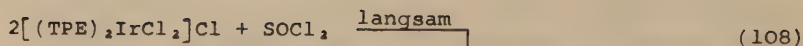
Auffällig sind dagegen stark verbreiterte Bandenzüge des Untergrundes in den Bereichen $1050\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ und $850\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, die sich nur aus der Anwesenheit S,O-verbrückender SO-Liganden erklären lassen. Ein Verunreinigungseffekt als Ursache dafür ist unwahrscheinlich, da der übrige Spektrbereich gut aufgelöst ist.

Eine hier schwach aufgelöste Bandenschulter bei 330 cm^{-1} (bei größerer Konzentration gut erkennbar) wird einer trans-IrCl₂-Gruppierung zugeordnet, deren Absorptionsbereich bei anderen kationischen Ir(III)-Komplexen mit etwa $325\text{-}335\text{ cm}^{-1}$ angegeben werden kann^{199,200)}. (In I erkennt man ν_{IrCl} bei 334 cm^{-1})

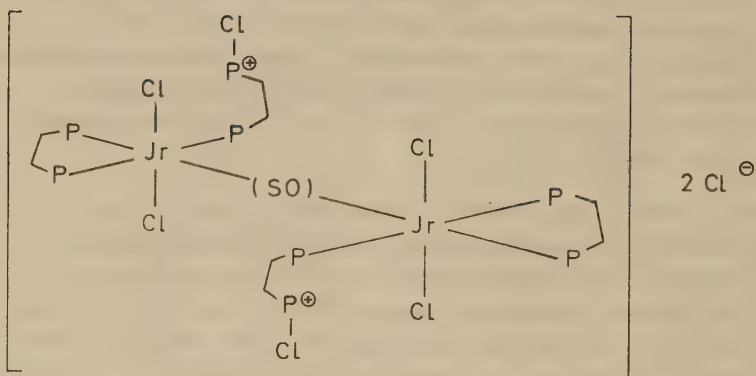
Die recht starke, scharfe Bande bei 618 cm^{-1} , die in anderen TPE-Iridium-Komplexen (z.B. I) nicht vorhanden ist, mag vorläufig am besten durch eine P-Cl-Valenzabsorption erklärt werden (siehe dazu Kapitel 2.1.1. und 2.1.2.). Die Bildung einer solchen Gruppierung wäre auch sinnvoll, wenn man nicht 7- oder 8-fach koordiniertes Iridium(IV) formulieren will.

Somit erscheint vorläufig folgender Bildungsmechanismus plausibel:

Im ersten, vermutlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt eine 2:1-Reaktion unter Bildung eines kurzlebigen (SO)-verbrückten Ir(VI)-Komplexes, der sich sofort eine reduktive Eliminierung der Chlorophosphonium-Gruppe anschließt:



sehr schnell

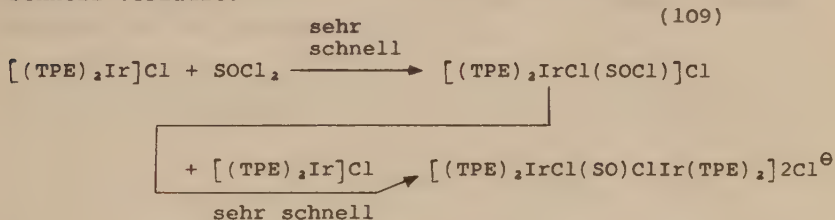


Der hier dargestellte Strukturvorschlag soll nur eine Möglichkeit von mehreren, denkbaren isomeren Strukturen (siehe Teil A, Kapitel 2.3.2.2.) andeuten, weitere Aussagen bedürfen jedoch zusätzlicher Untersuchungen. Komplexe mit monoquaternisierten TPE-Liganden sind bekannt und Untersuchungen zeigen, daß die Donoreigenschaften des nicht oxidierten P-Atoms praktisch nicht beeinflußt sind

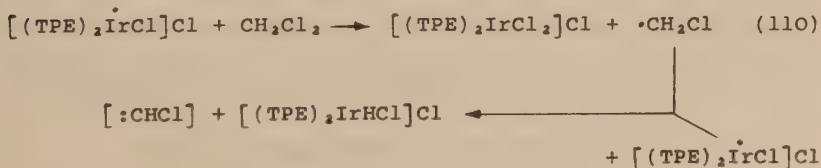
und die quaternisierte Gruppe auf den übrigen Komplextteil keine Einwirkungen ausübt²⁰¹⁾.

Mechanismus der Reaktion von $[(TPE)_2Ir]Cl$ mit $SOCl_2$,
Aus der Reaktionsbeschreibung der Varianten a) und b) folgt, daß der für die entsprechende Reaktion mit $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ beobachtete stufenweise Ablauf hier zumindest nicht optisch in Erscheinung tritt.

Die Reaktivität von $[(TPE)_2Ir]Cl$ ist offenbar so groß, daß die Selektivität gegenüber Reaktionen mit $SOCl_2$ und der primär zu formulierenden, weniger reaktiven Ir- $SOCl$ -Stufe verloren geht und damit die Reaktion bis zur 2:1-Stufe sehr schnell verläuft:



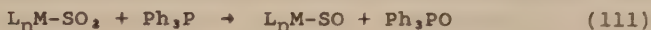
Die Produktverteilung, annähernd äquimolare Mengen an Trichlorid und Hydrido-dichlorid, beweist, daß nachfolgend eine Reaktion mit CH_2Cl_2 stattgefunden haben muß, wobei ein radikalischer Verlauf sehr wahrscheinlich ist. Durch Dethionylierung des zweikernigen Zwischenproduktes können zwei Ir(II)-Komplexe (d^7) entstehen, die in einem für d^7 -Komplexe charakteristischen, stufenweisen Radikalmechanismus²¹⁾ mit CH_2Cl_2 reagieren sollten:



Ueber den Verbleib von abgespaltenem SO und nach Gl. (110) entstandenem Monochlor-carben ist nichts bekannt.

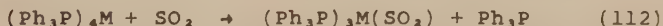
II Reaktionen von Natrium-Dithionit mit Uebergangsmetallkomplexen

Obwohl die Photodissoziation von SO_2 ⁷¹⁾ zu SO und O-Atomen ein energetischrecht aufwendiger Prozess ist⁵³⁾ (Teil A, 2.2.1.), erschien sie bei koordinativ angeregten SO_2 -Liganden dennoch denkbar (Teil A, 2.3.3.3. a)), falls ein geeigneter, oxidabler O-Atom-Acceptor, etwa Ph_3P , zur Verfügung stünde, um folgende Reaktion zu ermöglichen:



Ein zur homogen katalysierten Ph_3P -Oxidation²⁰⁴⁾ analoger Mechanismus könnte die mit freiem SO_2 nur langsam ablaufende Reaktion ^{59, 205)} beschleunigen.

Die bekannten Synthesereaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{M}(\text{SO}_2)$ (M= Pd, Pt) die nach

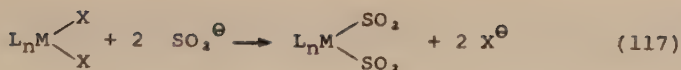


mit hohen Ausbeuten verlaufen^{6, 202, 203)}, zeigen jedoch, daß unter den dabei gewählten Reaktionsbedingungen Reaktion (111) noch nicht von Bedeutung sein kann.

Eine Durchführung von Reaktion (111) unter drastischeren Bedingungen würde aber eine wichtige Vorbedingung dieses Verfahrens, die selektive Reaktion von Ph_3P , möglicherweise in Frage stellen, und ebenso die Beständigkeit und damit verbundene Isolierbarkeit eines SO-Komplexes.

Eine weitere Möglichkeit lag in der Verwendung von SO_2 als O-Atomacceptor, wie sie beispielsweise bei der photochemisch induzierten Disproportionierung von SO_2 , einer Reaktion von angeregtem $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$ mit SO_2 beobachtet wird⁷¹⁾:

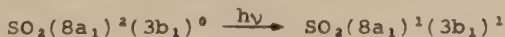




Die MO-Sequenz von $\cdot SO_2^{\ominus}$ ist die gleiche wie in SO_2 ²¹¹⁾, d.h. HOMO (σ -Donororbital) ist das zweifach besetzte $8a_1$ -Orbital (annähernd als S-lone-pair zu betrachten) ²³⁾ und LUMO (π -Acceptororbital) ist das, nun das ungepaarte Elektron enthaltende $3b_1$ -Orbital (S-O π -antibind., O-O π -bindend), wobei die Orbitalenergien natürlich gegenüber SO_2 erhöht sind, so daß $\cdot SO_2^{\ominus}$ einen besseren σ -Donor bzw. ein stärkeres Nucleophil darstellt. Erfolgt der Eielektronentransfer aus dem HOMO über die σ -Donorbindung zum Metall, was man eigentlich annehmen sollte, so entsteht intermediär angeregtes 3SO_2 (3B_1) nach:



Die gleiche SO_2 -Elektronenkonfiguration resultiert aber auch aus der Anregung $(X^1A_1) \rightarrow (a^3B_1)$ ²³⁾:



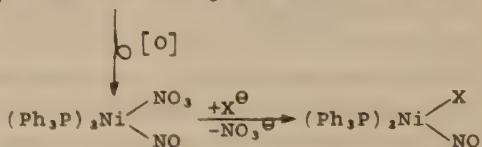
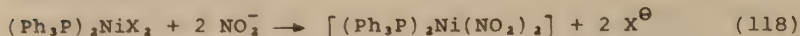
Die damit vergleichbare chemische Erzeugung angeregter Zustände durch Kationen-Anionen-Rekombination ⁴⁹⁾ kennt man aus Reaktionen in der organischen Chemie.

In Erwartung voranstehend angedeuteter Möglichkeiten wurden einige Reaktionen von $Na_2S_2O_4$, mit Ni(II)- und Pd(II)-Dichlorokomplexen untersucht, da M(O)-Komplexe dieser Metalle tetraedrische Konfiguration ⁶⁾ besitzen und somit zwei SO_2 -Liganden cis-ständig sein müssen wodurch wiederum Reaktion (114) begünstigt ist.

1. Reaktionen von R_3P -Ni-Komplexen mit $Na_2S_2O_4$

Ein wichtiger Denkanstoß zur Durchführung dieser Reaktionen basiert auf Untersuchungen von Feltham ²¹²⁾ an $(Ph_3P)_2NiX_2$ -

Komplexen und deren reduktiven Substitutionsreaktionen mit Nitrit-Ionen, die zu Ni(O)-NO-Komplexen führen, und nach:



ganz analog zu Gl. (114) ablaufen. Bezeichnenderweise ist hierbei ein Zusatz von überschüssigem Ph_3P notwendig, da in einer Nebenreaktion Ph_3PO (vergl. Reaktion 111) gebildet wird.

1.1. Reaktion von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ und Cy_3P (Molverhältnis 1:1:1)

Selbst nach dreitägigem Erhitzen in Tetrahydrofuran gehen die Komponenten keine sichtbare Reaktion ein. Auch ein Zusatz von wenig H_2O zur Polaritätserhöhung des Lösungsmittels erbringt keinen Erfolg. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches können die Ausgangsverbindungen unverändert zurückgewonnen werden. Das gleiche Ergebnis beobachtete Feltham allgemein bei Reaktionen der quadratisch-planaren, trans konfigurierten (Trialkylphosphin)-Ni(II)-Komplexen^{21,22}, und bei Durchführung in Methanol findet lediglich Anionenaustausch zum Bis-nitrito-Komplex statt.

1.2. Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Die Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit wasserfreiem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Ph_3P (1:2:1) in wasserfreiem THF verläuft schon bei Raumtemperatur relativ rasch: Innerhalb etwa 30 Min. verfärbt sich das anfangs rötlichbraune Reaktionsgemisch unter Abscheidung eines orangegelben Niederschlages gelborange. Auch bei anschließendem Erhitzen des Reaktionsgemisches zum Sieden ist keine nennenswerte Veränderung mehr zu bemerken.

Bisherige Versuche zur Reinigung des ungelösten, anorganische Salze enthaltenden, gelborange-farbenen Produktes schlugen fehl: Beim Waschen mit O_2 -freiem Wasser löste sich alles zunächst mit grünbrauner Farbe, worauf ein intensiver H_2S -Geruch und die Bildung eines schwarzen, unlöslichen Produktes zu bemerken war, bei dem es sich vermutlich um NiS handelte.

Aus dem rotbraunen THF-Filtrat lassen sich ca. 26 % des eingesetzten $(Ph_3P)_2NiCl_2$ zurückgewinnen; als Reaktionsrückstand liegt neben Ph_3P als Hauptbestandteil noch wenig Ph_3PO vor.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus THF/Et_2O kann in sehr geringer Menge ein hellblau-türkis gefärbter Feststoff isoliert werden, dessen IR-Spektrum nahelegt, daß es sich um einen $Ph_3P-Ni-H-SO_2$ -Komplex handelt: (verunreinigt durch Ph_3PO). Eine scharfe Bande mittlerer Intensität erscheint bei 1882 cm^{-1} und wird ν_{Ni-H} zugeordnet. (In $(Cy_3P)_2NiHX$ liegt ν_{NiH} im Bereich $1800-1950\text{ cm}^{-1}$)²¹³).

Zwei scharfe Banden bei 1197 cm^{-1} (m-st) und 1056 cm^{-1} (st-sst) liegen in dem für $\nu_{S-O, \text{sym}}$ und $\nu_{S-O, \text{asym}}$ von schwefelgebundenen SO_2 -Liganden typischen Bereich^{1, 202, 203}). Bandenlage und -muster der Ph_3P -Absorptionen sind ähnlich aber nicht identisch mit den IR-Spektren von $(Ph_3P)_2NiCl_2$ und $(Ph_3P)_2Ni(NO)Cl$, eine Bande für ν_{NiCl} ist im KBr-Bereich nicht zu beobachten. Es wird daher vermutet, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um den bisher unbekannten Komplex $(Ph_3P)_2Ni(H)(SO_2)$ handelt, der damit ein weiteres Beispiel zu der bisher nur in Gestalt der Komplexe $(Ph_3P)_2(CO)MH(SO_2)$, (mit $M = Ir, Rh$)²⁰³) bekannten Substanzklasse der Hydrido-Schwefeldioxid-Komplexe darstellt. (Im Ir-Komplex findet man: $\nu_{IrH} : 1965\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{SO, \text{asym}} : 1175\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{SO, \text{sym}} : 1037\text{ cm}^{-1}$)²⁰³).

Bei dieser Reaktion hat demnach, wenn auch nachweislich nur in geringem Ausmaß, eine reduktive Substitution von Cl^- durch SO_2 ⁰ stattgefunden.

Führt man die Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Ph_3P (1:3:2) jedoch in THF/ H_2O durch, so scheidet sich schnell ein schwarzes Ph_3P -freies Produkt aus, das praktisch das gesamte Nickel enthält (die überstehende Lösung ist farblos) und wahrscheinlich ein Gemisch aus metallischem Ni und NiS darstellt. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ -Komplexe sind recht labil und werden schon durch niedrigere Alkohole schnell zersetzt¹¹⁴⁾.

Man kann daher annehmen, daß die anwesenden Wassermoleküle unter Substitution von Ph_3P zu Aquo-Ni(II)-Kationen geführt haben, und durch nachfolgende, nicht näher definierbare Redox- und Disproportionierungsreaktionen sowohl metallisches Ni als auch NiS entstanden sind.

1.3. Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Während der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1: >2) in Dimethoxyäthan erfolgt erst nach Zusatz von H_2O eine sichtbare, langsam fortschreitende Reaktion, die sich in der Bildung eines sehr fein verteilten, violetten Niederschlages äußert.

Aus der noch dunkelblauen Reaktionslösung lassen sich unumgesetzter Ausgangskomplex (ca. 12 %) und abgespaltenes Ph_3P mit wenig beigemischtem Ph_3PS erhalten.

Der violette Niederschlag bildet nach dem Trocknen einen, weder Ph_3P noch Cl^- enthaltenden, hellvioletten, sehr feinkörnigen Feststoff.

Er ist in H_2O mit violetter Farbe leicht löslich, unlöslich dagegen in CH_3OH und anderen organischen Lösungsmitteln. Dennoch konnte er bisher noch nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden, so daß die Anfertigung von S, N, O-Analysen noch nicht sinnvoll erschien.

Sein IR-Spektrum, das von einer mit wenig H_2O gewaschenen Probe aufgenommen wurde, ist jedoch recht aufschlußreich. (Abbildung 20)

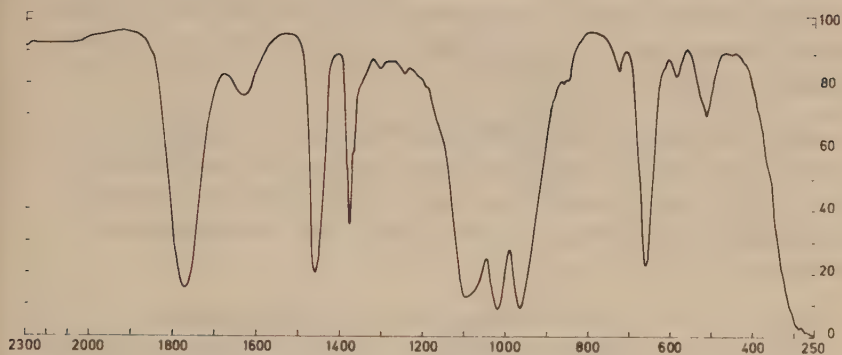


Abbildung 20: IR-Spektrum des hellvioletten Produktes
aus Reaktion 1.3; Nujol-Verreibung, KBr

Das Verbleiben einer endständigen NO-Gruppe ist aus der starken Absorption bei ca. 1770 cm^{-1} ersichtlich, die gegenüber ν_{NO} des Ausgangskomplexes um ca. 50 cm^{-1} hochfrequent verschoben ist. Breite Banden bei ca. 3400 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} zeigen einen geringen H_2O -Gehalt an.

Die Absorptionen bei ca. 1020 cm^{-1} (sst), ca. 965 cm^{-1} (sst), ca. 660 cm^{-1} (st), 510 cm^{-1} (schw) sind typisch für SO_3^{2-} -Ionen, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Kristallines, wasserfreies Na_2SO_3 ²¹⁵):

ca. 1000 cm^{-1} (st,br) ca. 970 cm^{-1} (sst,br) 628 cm^{-1} (m)
 493 cm^{-1} (m)

Wasserfreies, unlösliches NiSO_3 ²¹⁶):

1195 cm^{-1} (schw) 1020 cm^{-1} (st) 948 cm^{-1} (sst)
 650 cm^{-1} (st) 532 cm^{-1} (schw) 465 cm^{-1} (schw)

Das Fehlen von Banden im Bereich 1100 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} schließt sowohl terminale als auch verbrückende Nitro-, Nitrito-Spezies aus²¹⁷⁾. Ebenso wenig lassen sich die vorliegenden Banden mit anwesenden SO_4^{2-} ²¹⁸⁾ und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ^{218, 219)} Liganden in Einklang bringen.

Auch ein Spektrenvergleich mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ist negativ. Damit bleibt allein die sehr intensive und breite Absorption bei ca. 1090 cm^{-1} offen, die aber sicher einer S-O-Valenzschwingung zuzuordnen ist, wobei sich zwei Möglichkeiten anbieten:

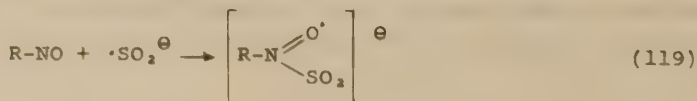
- a) eine zusätzliche Absorption der SO_3 -Gruppe, hervorgerufen durch Asymmetrieeffekte, die aus der Koordination an Ni resultieren.

Diese Möglichkeit ist wenig wahrscheinlich, wenn man die SO_3^{2-} -Banden mit denen von $[\text{NiSO}_3]$ vergleicht.

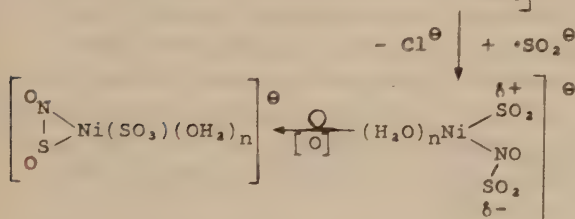
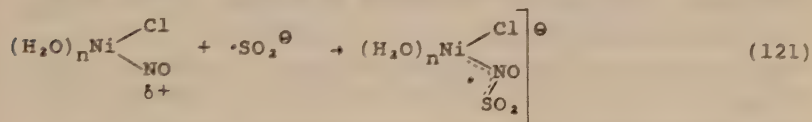
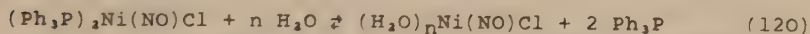
- b) ν_{SO} einer zusätzlich vorhandenen SO-Gruppe

Diese Zuordnung erscheint am plausibelsten und läßt sich nach dem heutigen Stand der Untersuchungen im folgenden kurz begründen. (Da bislang analytische Daten noch ausstehen, sind die Vorschläge mit entsprechender Vorsicht zu betrachten).

Das Löslichkeitsverhalten deutet auf einen ionischen Aufbau mit niedermolekularen Ionen hin, so daß zusammen mit den IR-spektroskopischen Befunden der anionische Ni-Komplex $[(\text{ON})(\text{OS})\text{Ni}(\text{SO}_3)]^\ominus$ vermutet wird. Aus der Kenntnis der elektrophilen Reaktivität komplex gebundener NO-Liganden gegenüber nucleophilen Angriffen am N-Atom²²⁰⁾ sowie der leicht erfolgenden nucleophilen Addition von $\cdot\text{SO}_3^\ominus$ -Radikationen an organische Nitroso-Verbindungen²²¹⁾ nach



läßt sich in Verbindung mit den eingangs dieses Abschnittes gemachten Erläuterungen ein Bildungsmechanismus des anionischen Ni-Komplexes andeuten:



Der hier logischerweise formulierte Thionyl-nitrosyl-Ligand verliert etwas von seinem exotischen, spekulativ erscheinenden Charakter, wenn man ihn formal als Anion $[\text{ON-SO}]^\ominus$ betrachtet, denn dann ist er isoelektronisch mit S_2O_2 , $[\text{OS-SO}]$, dessen Fixierung an Ir(I) im nachfolgenden Teil beschrieben und durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wird.

Ein schlüssiger Beweis des formulierten Ni-Komplexes muß vorerst anschließenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.

2. Reaktionen von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Der Ablauf dieser in mehreren Varianten durchgeführten Reaktionen hängt in besonderem Maße von den gewählten Reaktionsbedingungen ab, wobei Art und Polarität des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches (Wasserzusatz oder nicht), Reaktionstemperatur und Zusätze von Ph_3P eine besondere, noch nicht ganz überschaubare Rolle spielen.

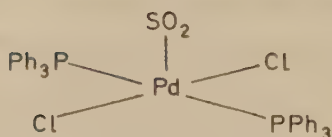
2.1. Reaktionen ohne Ph_3P -Zusatz

Variante a)

Die Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit einem großen Ueberschuß an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in siedendem, wasserfreiem THF ist selbst nach dreitägiger Reaktionsdauer nur unvollständig. Aus der dunkelbraunen, gefilterten Reaktionslösung werden etwa die Hälfte an eingesetztem Ausgangskomplex zurückgewonnen (daneben durch fraktionierte Fällung rotbraune Produkte, aus denen sich nach mehrmaligem Umkristallisieren zwei nicht ganz rein zu erhaltende Verbindungen isolieren lassen: braunes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$ und in sehr geringer Menge ein dunkelroter bis dunkelrotbrauner Komplex, dessen Analysenwerte und spektroskopische Daten auf die Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2 \cdot \text{SO}_2]$ hinweisen.

Das IR-Spektrum ist dem der Ausgangsverbindung sehr ähnlich, jedoch nicht deckungsgleich, und man findet auch hier $\nu(\text{trans-PdCl}_2)$ bei ca. 360 cm^{-1} .

Zusätzlich erkennt man bei 1203 cm^{-1} (m) und 1056 cm^{-1} (st) scharfe, für SO_2 -Liganden typische Banden, deren Lage und Anzahl sich jedoch von dem zweiten Reaktionsprodukt



unterscheiden. Der nebenstehende Strukturvorschlag erscheint daher vernünftig, zumal eine ähnliche Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]_2\text{SO}_2$, durch Reaktion von cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ in fl. SO_2 entstehen soll²²²⁾.

Variante b)

Führt man die gleiche Reaktion in siedendem Aceton durch, so beobachtet man erst nach Zusatz von wenig H_2O (ca. 10 %) eine Veränderung des ursprünglich hellgelben Reaktionsgemisches. Innerhalb einer Stunde war Schwarzbraunfärbung eingetreten. Die aus der deutlich nach H_2S riechenden Lösung erhaltenen Produkt-Fractionen unterscheiden sich völlig von Variante a).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ liegt nicht mehr vor; stattdessen als Hauptprodukt ein ebenfalls SO_2 -freier Komplex, dessen IR-Spektrum nur Ph_3P -Absorptionen aufweist.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren lassen sich die analytischen Daten mit $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdCl}]_n$ in Einklang bringen. Neben weiteren, nicht identifizierbaren, SO_2 -freien Ph_3P -Pd-Komplexen kann ein schwarzgrün gefärbter Komplex in geringer Menge erhalten werden, der chlorfrei ist und dessen analytische Daten (C, H) eher zur Formulierung $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{SO}_2)]_n$ tendieren. Der SO_2 -Ligand gibt sich im IR-Spektrum durch Absorptionen bei 1204 cm^{-1} (schw) und 1048 cm^{-1} (st) zu erkennen, wie man aus Abbildung 21 entnehmen kann.

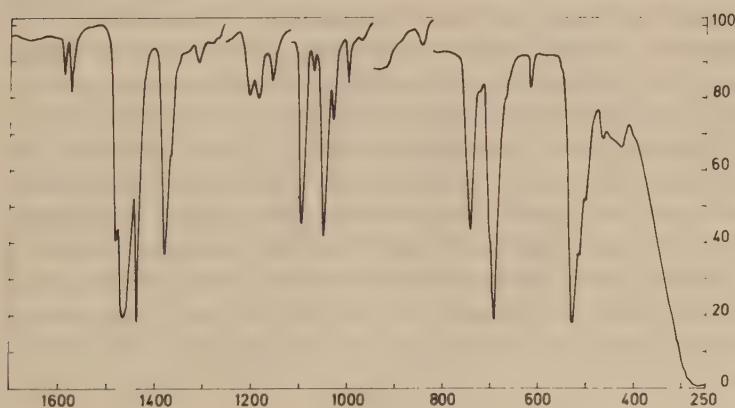


Abbildung 21: IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{SO}_2)]_n$;
Nujol-Verreibung, KBr

Die von Ph_3P -Liganden herrührenden Banden sind mit denen von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdCl}]_n$ identisch.

Cook und Jauhal konnten einen stabilen, ebenfalls grünen Pt-SO_2 -Komplex, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SO}_2)$ darstellen²⁰⁶⁾, so daß man eine analoge Zusammensetzung für den erhaltenen Pd -Komplex erwarten sollte. Die wesentlich zu niedrigen C, H-Werte sprechen jedoch dagegen. $[\nu(\text{SO}_2)$ d. Pt -Komplexes: 1182 cm^{-1} ; 1035 cm^{-1}] ²⁰⁶⁾.

Die bei dieser Umsetzung offenbar erfolgten Ph_3P -Abspaltungs-Reaktionen werden dadurch bestätigt, daß etwa 60-70 % des in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ vorhandenen Triphenylphosphins zusammen mit wenig Ph_3PO und Ph_3PS zurückgewonnen werden können.

2.2. Reaktionen mit Ph_3P -Zusatz

Variante c) Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Ph_3P (1:10:2) in Dimethoxyäthan/ H_2O

In zunächst wasserfreiem DMA ist selbst bei Erwärmen bis zum Siedepunkt keine Reaktion des Gemisches feststellbar, jedoch nach Zusatz von ca. 20-30 % H_2O ist die Reaktion in der Siedehitze innerhalb 30 Minuten unter Verfärbung nach Dunkelpurpur beendet. Dabei ist als Hauptprodukt purpurrotes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$ (Ausbeute ca. 30 %) entstanden; außerdem kann ein sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in O_2 -freiem H_2O unlöslicher, ebenfalls purpurrot gefärbter Feststoff erhalten werden, dessen niedrige C, H-Analysen (Cl: 0 %) auf eine polymere, vermutlich Cluster-artige Struktur mit den Einheiten $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}]$ und/oder $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}_2]$ hinweisen. Sein sehr gut aufgelöstes IR-Spektrum, das in Abb. 22 dargestellt ist, zeigt lediglich Ph_3P -Banden. Eine zusätzliche, schwache bis mittlere Absorption bei $840\text{-}880 \text{ cm}^{-1}$ mag noch in geringer Menge anwesenden SO-haltigen Gruppen zugeordnet werden.

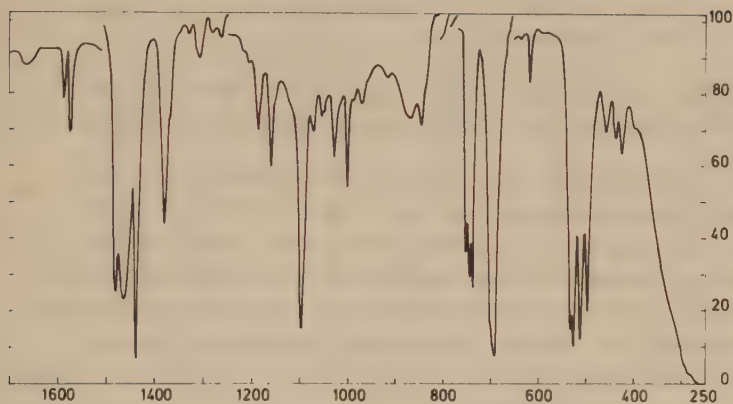


Abbildung 22: IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}_2]_n$;
Nujol-Verreibung, KBr

Neben geringen Mengen an verunreinigtem, grünem Pd-SO_2 -Komplex kann wieder abgespaltenes Ph_3P isoliert werden, jedoch ausschließlich in Form von Ph_3PO ($\approx 65\%$ d. ges. Ph_3P).

Variante d)

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die gleiche Reaktion (ohne Ph_3P -Zusatz) bei Raumtemperatur eine vergleichbare Produktverteilung ergibt, d.h. $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}_2]_n$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ (ca. 22 %), wenig grüner Pd-SO_2 -Komplex. Hier werden jedoch ca. 47 % des Ph_3P praktisch ausschließlich in Form von Ph_3PS erhalten. Eine Erklärung für das offensichtlich sehr unterschiedliche, reaktive Verhalten von Ph_3P bei diesen beiden Varianten kann bislang noch nicht gegeben werden.

Variante e) Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Ph_3P in Dimethoxyäthan/ H_2O
Molverhältnis 1:4:2

Unter diesen Bedingungen wird erstmals eine sehr glatte Reaktion beobachtet, die innerhalb eines Tages beendet war.

Nahezu quantitativ und in reiner Form können zwei verschiedene Pd-SO_2 -Komplexe isoliert werden. In etwa 70 % Ausbeute ist purpurrotes, feinkristallines $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ entstanden, daneben in Form von bräunlich-orange gefärbten kleinen Kristallnadeln ein SO_2 -Komplex, der mit Benzol auskristallisiert und dessen analytische Daten ein dimeres Produkt der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2) \cdot 0,5 \text{ C}_6\text{H}_6]_2$ nahelegen. (Ausbeute ca. 10 %).

Die kryoskopische MG-Bestimmung ist wegen der geringen Löslichkeit beider Substanzen in kaltem Benzol nur ungenau.

Die IR-Spektren von beiden Komplexen sind in Abb. 23 I, II einander gegenübergestellt. Im IR-Spektrum von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ in Abb. 23,I erkennt man neben den Ph_3P -Absorptionen einmal das Fehlen einer C_6H_6 -Bande bei 677 cm^{-1} , d.h. der Komplex kristallisiert lösungsmittelfrei, zum anderen liegen die für SO_2 -Liganden typischen Banden vor: $\nu_{\text{SO}, \text{asym}}$ bei ca. 1213 cm^{-1} (m-st), Aufspaltung von ca. 10 cm^{-1} $\nu_{\text{SO}, \text{sym}}$ bei ca. 1055 cm^{-1} (sst), Aufspaltung von ca. 3 cm^{-1} .

Die Ergebnisse stehen in guter Uebereinstimmung mit Arbeiten von Levison und Robinson²⁰³⁾, die den gleichen Komplex durch Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit SO_2 erhalten konnten ($\nu_{\text{SO}, \text{asym}}$: 1215 cm^{-1} , $\nu_{\text{SO}, \text{sym}}$: 1056 cm^{-1}). In ähnlichen Ausbeuten (ca. 40-50 %) wurde dieser Komplex mit Hilfe der gleichen Methode von einer japanischen Autorengruppe dargestellt, jedoch als $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}(\text{SO}_2)]_n$ formuliert²²³⁾. (ν_{SO} : 1206 cm^{-1} , 1051 cm^{-1}) Die Struktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ ist noch nicht bekannt; man kann jedoch erwarten, daß sie sich von der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Struktur¹²³⁾ des analogen Pt-Komplexes, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{SO}_2) \cdot 1,5 \text{ C}_6\text{H}_6$, nicht gravierend unterscheidet.

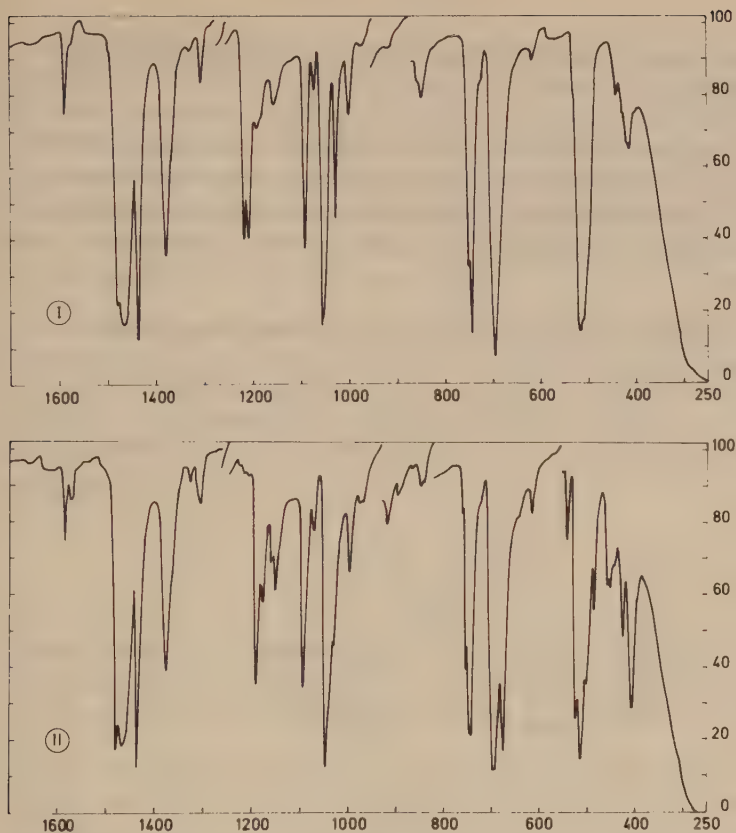


Abbildung 23: IR-Spektrum von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$, I und von $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2) \cdot 0,5 \text{ C}_6\text{H}_6]_2$, II;
Nujolverreibung

Der Benzolgehalt des orangefarbenen Produktes läßt sich IR-spektroskopisch (Abb. 23, II) durch die sehr starke Absorption bei ca. 677 cm^{-1} bestätigen.

Die SO_2 -Banden liegen hier bei 1192 cm^{-1} (st) und 1047 cm^{-1} (sst) und damit gegenüber ν_{SO} von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ leicht niederfrequent verschoben.

Zur Strukturfrage lassen sich eine ganze Reihe von Vor-

schlagen machen, ohne daß dabei eine sichere Entscheidung möglich wäre.

Ein sich aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$ auf reversiblen Wege bildendes Dimeres ist auszuschließen, da die benzolische Lösung der dimeren Verbindung ihre orange Färbung beibehält, andererseits ein solches Verhalten von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$ nicht bekannt ist.

Als vorläufig am vernünftigsten muß daher der in Abb. 24 vorgeschlagene Strukturtyp angesehen werden, der sich formal

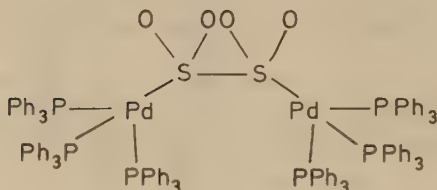


Abbildung 24: Strukturvorschlag für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)]_2$

von einem $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ion²⁰⁸⁾ ableitet, welches zwei kationische $\text{Pd}(\text{I})$ -Gruppen in cis-Geometrie verbrückt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit läge in der Annahme eines SO_2 -Dimeren, welches zwei $\text{Pd}(\text{O})$ -Komplexreste verbrückt. Die Bildung von SO_2 -Dimeren aus SO_2 wurde in einer Tieftemperatur-Argon-Matrix IR-spektroskopisch entdeckt²²⁴⁾. Die Autoren vermuten jedoch eine Struktur von $\text{C}_i(\cong \text{S}_2)$ -Symmetrie mit sowohl verbrückenden als auch terminalen Sauerstoffatomen.

Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich zusätzlich zu den beschriebenen SO_2 -Komplexen nicht abreagiertes Ph_3P (ca. 16 % der zugesetzten Menge) und ein annähernd äquimolares $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$ -Gemisch (ca. 31 % der zugesetzten Menge an Ph_3P) isolieren, wodurch wie in früheren Reaktionen das intermediäre Entstehen instabiler SO -Komplexzwischenstufen vermutet und mit den Erläuterungen eingangs dieses Kapitels in Zusammenhang gebracht werden kann.

Zum Mechanismus der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Die am Anfang des Kapitels dargestellten Vorüberlegungen haben sich weitgehend als zutreffend herausgestellt. Zwar fehlt bisher ein zwingender Beweis für eine erhoffte Reaktion der Art



jedoch macht die Entstehung von Ph_3PO und Ph_3PS metallkatalysierte Desoxygenierungs- und Desulfurierungsreaktionen durch Ph_3P an noch nicht bekannten $\text{Pd-S}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}$ -Stufen deutlich.

Voll bestätigt hat sich die gewünschte reduktive Substitution von $\text{Cl}^\ominus$ durch $\cdot\text{SO}_2^\ominus$, die, wie in Variante e), dann weitgehend abläuft, wenn man in protischem, polarem Milieu für eine ausreichende $\text{Cl}^\ominus$ -Solvatation sorgt und durch Zugabe von Ph_3P die beobachteten, Ph_3P -verbrauchenden Reaktionen unterstützt.

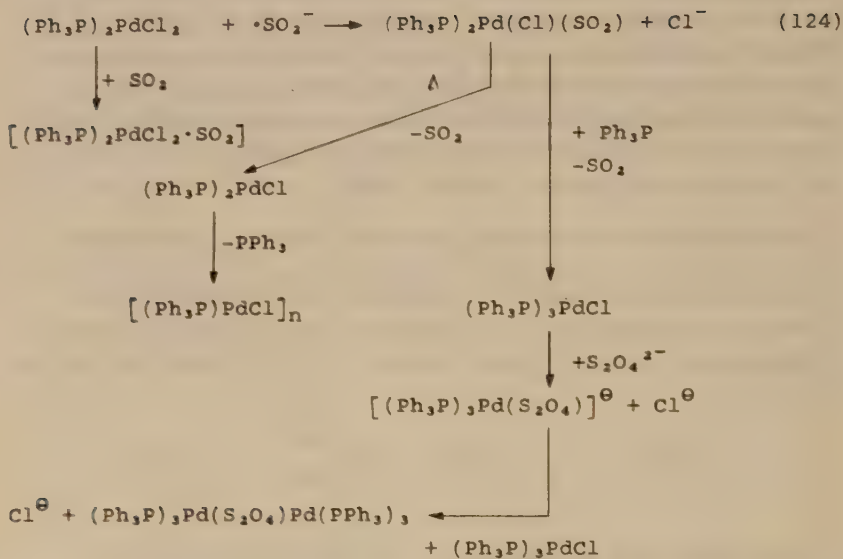
Die geringe thermische Stabilität der SO_2 -Komplexe von Pd (und Pt)^{203, 206)} bedingt vermutlich die geringen Ausbeuten bei höherer Reaktionstemperatur (Varianten a, b, c) und fördert den Ablauf von unerwünschten Nebenreaktionen.

Die Bildung der erhaltenen Reaktionsprodukte läßt sich dann durch folgende Reaktionsschritte erklären:

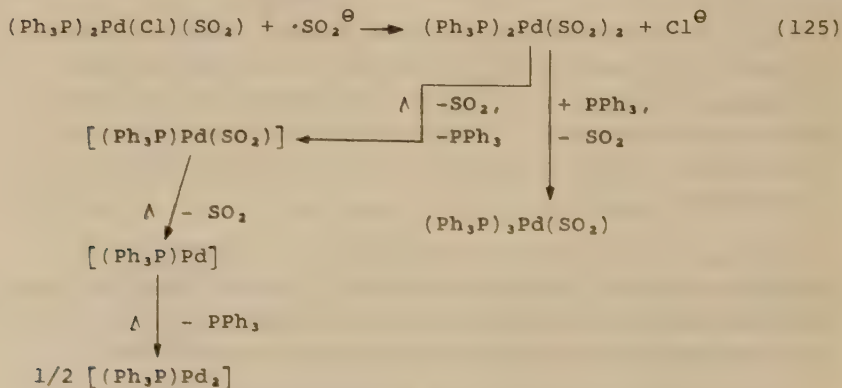
Vorgelagertes Gleichgewicht:



1. Substitutionsschritt:



1. und 2. Substitutionsschritt:



Die untersuchten Reaktionen von $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ mit komplexen Metalledihalogeniden haben zwar nicht zu dem erhofften

SO-Komplex geführt, stellen jedoch wie im letzteren Falle eine neuartige Synthesemethode für $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ dar, die in ihrer Einfachheit der Anwendung und der hohen erzielbaren Ausbeute der herkömmlichen Methode^{203, 206, 223}) überlegen ist, und sich sicherlich auch auf Komplexe anderer Metalle übertragen läßt.

III Partielle Oxidation von Uebergangsmetall-Schwefelkomplexen

Während die zu Sulfato-Komplexen führende Oxidation von SO_2 -Liganden mit molekularem Sauerstoff des öfteren beschrieben^{202, 203, 206}) und mechanistisch untersucht wurde²²⁵), fehlt bis heute ein Literaturhinweis auf Versuche zur partiellen Oxidation von Schwefeldonorliganden.

Ausgehend von den in A, 2.3.3.1. dargelegten Erläuterungen schien es daher interessant und aussichtsreich, einige Reaktionen in diesem Zusammenhang zu untersuchen.

1. Reaktionen zur partiellen Oxidation von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{S}_4$

1.1. Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{S}_4$

Chatt und Mingos konnten durch folgende Reaktion



$\text{M} = \text{Pd}, \text{L} = 1/2 \text{ TPE}$

$\text{M} = \text{Pt}; \text{L} = 1/2 \text{ TPE}, \text{PPh}_3$

Tetrasulfido-Komplexe von Pd und Pt darstellen, die monomere MS_4 -Fünfringe als Struktureinheit enthalten sollen²⁷).

Da der Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdS}_4$ nicht erwähnt wurde, sollte er durch eine Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit elementarem Schwefel nach Gl. (126) hergestellt werden und als weiteres Beispiel dieser neuartigen Klasse von Poly-Sulfido-Komplexen zu

selektiven Oxidationen Verwendung finden.

Die Durchführung der Reaktion nach der Methode von Chatt²⁷⁾ (Benzol, 0°C, Molverhältnis Pd : S = 1:6) erbrachte jedoch ein abweichendes Ergebnis. Neben gebildetem Ph₃PS können zwei weitere Reaktionsprodukte erhalten werden, die sich in ihrem Löslichkeitsverhalten unterscheiden: Ein schwarzbrauner, feinpulvriger Feststoff, der in Benzol sehr schwerlöslich ist und dessen analytische Zusammensetzung ungefähr mit $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2 \cdot \text{PdS}]_n$ beschrieben werden kann, außerdem ein dunkelbrauner, feinkörniger, benzollöslicher Feststoff, der die Zusammensetzung $([(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2 \cdot \text{PdS})$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{S}_5$ aufweist.

Der Pd-Gehalt entspricht nach den angegebenen Summenformeln zusammen annähernd quantitativ der eingesetzten Pd-Molmenge. Die IR-Spektren, die nur Ph₃P-Absorptionen erkennen lassen, sind identisch, d.h. die Produkte unterscheiden sich weniger in der Art ihrer Ph₃P-Ligandenbindung als vielmehr im Assoziationsgrad der vermutlich schwefelverbrückten Pd-S-Einheiten von nicht definierbarer Struktur.

Zur Herabsetzung der offensichtlich bevorzugten Ph₃P-abstrahierenden Reaktionen wurde in einem zweiten Versuch $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit Schwefel in einem größeren Molverhältnis (1:4,5) umgesetzt. Hierbei entsteht neben Ph₃PS in praktisch quantitativer Reaktion ein einheitliches, dunkelbraunes, feinpulvriges Produkt, das analytisch gut mit der Formulierung $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_n$ übereinstimmt. n ermittelt sich in Dioxan zu 2 und aufgrund seiner guten Löslichkeit in Benzol sollte auch das aus der Reaktion (Benzol) gewonnene Produkt dimer vorliegen.

In seinem IR-Spektrum (Abb. 25) lassen sich außer den Ph₃P-Ligandabsorptionen keine weiteren Banden, z.B. für ν_{PdS} , ν_{SS} , feststellen.

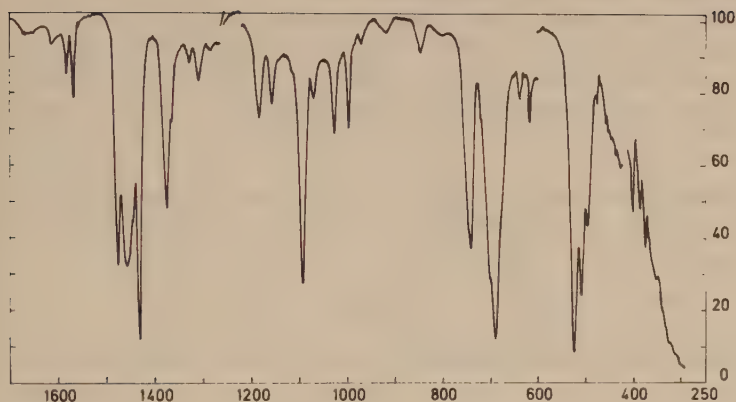


Abbildung 25: IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$;
Nujol-Verreibung, KBr

Interessant erscheint hier, daß das IR-Spektrum sowohl mit den Spektren der höherkernigen Produkte als auch der in B II, 2.1., Var. b) erhaltenen Produkte - $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdCl}]_n$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{SO}_2)]_n$ - identisch ist, d.h. daß sich ihre enge Verwandtschaft, die aus der Formulierung der Summenformeln ersichtlich ist, auch IR-spektroskopisch dokumentiert.

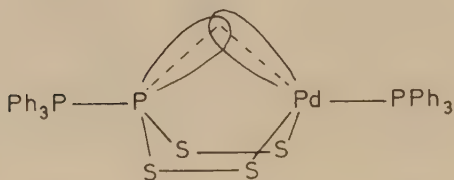
Die chemische Natur der PdS_2 -Gruppe läßt sich durch drei formale Betrachtungen wiedergeben:



Die sehr tiefe Farbe der Verbindung, wie man sie auch in vielen Clusterverbindungen antrifft, könnte durch $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ -Wechselwirkungen erklärt werden.

Im nachfolgenden Strukturvorschlag wäre dies berücksichtigt, wobei das Ausmaß der Wechselwirkung der beiden Pd-Atome durch die Größe des Diederwinkels zwischen den $\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ - Gruppen

bestimmt würde. Eine weitergehende Diskussion der Bindungsverhältnisse ist jedoch noch nicht möglich.



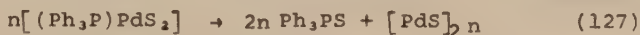
Im Gegensatz zu den Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ und $(\text{TPE})_2\text{Pd}$ mit Schwefel, die nach Gl. (126) ablaufen, findet bei $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ ein weitgehender Abbau unter Abspaltung von Ph_3PS statt.

Die Gründe hierfür liegen sicher zum einen in der recht labilen Bindung der einzähnigen Ph_3P -Liganden an Pd, zum anderen mögen besondere Bindungsmechanismen bei der Bildung von primären Polysulfido-Komplexen eine Rolle spielen, wie z.B. die intermediäre Bildung thiosulfoxidischer Stufen, deren ausgeprägte Neigung zur Abstoßung des Thion-Schwefels, wie z.B. in außergewöhnlich schnellen Reaktionen mit Ph_3P aus der organischen Chemie bekannt ist²⁶⁾. Vergleichbare Ergebnisse, die ebenfalls teilweise im Widerspruch zu den Arbeiten von Chatt²⁷⁾ stehen, erhielten Ugo und Mitarbeiter¹⁸⁸⁾ bei Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit elementarem Schwefel, die zu $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}]_n$ oder $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PtS}_2]_4$ bzw. $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{S}_2)]_n$ ($n \approx 3$) führten.

1.2. Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ mit HgO

Der Pd-S_2 -Komplex ist in Lösung instabil und zerfällt, besonders rasch in benzolischer Lösung, langsamer in 1,4-Dioxan, unter Abspaltung von Ph_3PS zu vermutlich höherpolymeren unlöslichen Assoziaten.

Endprodukt dieser Zerfallsfolge ist dann wahrscheinlich Palladiumsulfid, nach der Bruttoreaktion:



Der stabilisierende Einfluß von Dioxan läßt sich möglicherweise auf eine Absättigung der freien Koordinationsstellen der Pd -Atome zurückführen.

Die Oxidation wurde daher in Dioxan unter Verwendung von HgO als mildem Oxidationsmittel und gegebenenfalls Sulfidionenacceptor durchgeführt. Dabei wurden keinerlei Anzeichen der erhofften Oxidation festgestellt.

Nach dreitägigem Rühren, währenddessen das ungelöste, anfangs gelborange HgO einen bräunlichen Farbton angenommen hat, können nur noch ca. 50 % unersetztter Ausgangskomplexe in Form eines Dioxan-Solvates, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2 \cdot 1 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, isoliert werden, dessen Zusammensetzung aus analytischen und spektroskopischen Daten hervorgeht.

Die IR-Banden und das H^1 -NMR-Signal unterscheiden sich nicht von freiem Dioxan, und die IR-Absorptionen der Ph_3P -Liganden sind mit dem IR-Spektrum des Ausgangskomplexes identisch. Das gleiche, Dioxan-haltige Produkt entsteht auch beim Umkristallisieren von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ aus Dioxan/Pentan.

In einer Nebenreaktion hat sich wenig eines farblosen, festen Produktes gebildet, das im IR-Spektrum eine starke, breite Bande bei 1730 cm^{-1} zeigt und somit als organische Carbonylverbindung aufgefaßt wird. Versuche zur Abtrennung von Ph_3PS und weiterer Identifizierung waren nicht erfolgreich. Da dieses Produkt jedoch weder bei längerem Rühren

einer Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ in Dioxan noch beim Erhitzen einer Suspension von HgO in Dioxan allein beobachtet werden kann, muß man annehmen, daß sein Entstehen auf eine Pd-katalysierte Oxidation von Dioxan mit HgO zurückzuführen ist.

Weitere Versuche zur selektiven Oxidation von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ unter Verwendung anderer Oxidationsmittel wurden wegen seiner geringen kinetischen Stabilität nicht mehr in Erwägung gezogen.

2. Reaktionen zur partiellen Oxidation von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]^{\oplus}$ -Kationen

Nach den voranstehend beschriebenen Erfahrungen schienen Erfolg versprechende Versuche zur partiellen Oxidation von Ubergangsmetallschwefelkomplexen an die Verwendung kinetisch stabiler Spezies gebunden zu sein. Der von Ginsberg und Lindsell entdeckte S_2 -Komplex, $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}^{25)}$, dessen Strukturanalyse³⁵⁾ einen zu $[(\text{TPE})_2\text{IrO}_2]^{\oplus 227)}$ isostrukturellen Bau des Komplexkations erbrachte und damit nahelegte, daß die Bindungsverhältnisse am besten durch die Annahme eines (analog zu O_2) π -gebundenen S_2 -Moleküls beschrieben werden, zeichnet sich durch eine bemerkenswerte Stabilität aus, die sich wiederum auf stabile Ir-S-Bindungen zurückführen läßt.

Die Voraussetzungen zu Oxidationsreaktionen ohne Zerstörung der Ir- S_2 -Einheit schienen daher besonders günstig zu sein.

2.1. Reaktionen mit $[(\text{TPE})_2\text{IrE}_2]\text{Cl}$ ($\text{E}_2 = \text{O}_2, \text{S}_2$)

Aus A, 2.2.1. ist ersichtlich, daß SO-Bildungsreaktionen häufig über reaktive Schwefel- oder Sauerstoffverbindungen verlaufen.

Solche Spezies liegen aber nach der Betrachtungsweise der

koordinativen Anregung in den Komplexen $[(TPE)_2IrE_2]X$ ($E_2 = O_2, S_2$) vor, wie ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften mit den elektronisch angeregten freien S_2 - und O_2 -Molekülen zeigt; wobei der nach $(\pi_u)^4(\pi_g)^2 \rightarrow (\pi_u)^3(\pi_g)^3$ angeregte Zustand, $B^3\Sigma_u^-$, betrachtet werden soll⁵⁰): (ν_{E-E} wird nach $\nu_{(1-O)} = \omega_e - 2\omega_e x_e$ berechnet)⁵¹)

Tabelle 9: Kernabstände ν_{E-E} und Valenzschwingungsabsorptionen von koordiniertem und optisch angeregtem ($B^3\Sigma^-$) O_2 und S_2 .

	Zustand	Kernabstand $r_{E-E}/\text{\AA}$	Lit.	Valenzschwing. -Frequenz ν_{E-E}/cm^{-1}	Lit.
O_2	$[(TPE)_2IrO_2]^{\oplus}$	1,625	227	845 (IR)	198
	$B^3\Sigma_u^-$	1,604	50	684,4	50
S_2	$[(TPE)_2IrS_2]^{\oplus}$	2,066	35	ca. 500-525 (IR)	25 ^{*)}
	$B^3\Sigma_u^-$	2,180	50	428,5	50

*) Im TPE-Komplex wird ν_{SS} von TPE-Ligandabsorptionen verdeckt, nicht jedoch im analogen $[(TME)_2RhS_2]^{\oplus}$ -Kation, wo die Autoren ν_{S-S} mit 525 cm^{-1} angeben²⁵).

Man erkennt, daß die Eigenschaften der koordinierten O_2 - und S_2 -Liganden den Eigenschaften der freien Moleküle im angeregten Zustand angenähert sind. Auch die IR-aktiven Valenzschwingungen, die zu Absorptionen von immerhin mittlerer Intensität Anlaß geben^{25, 198}), deuten in die gleiche Richtung, da der Uebergang $X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$ von einem charge-transfer nach $E-E \rightarrow {}^+E-E^-$ (oder $-E-E^+$) begleitet ist²²⁸) und die E_2 -Liganden dadurch eine entsprechende Polarisierung aufweisen sollten.

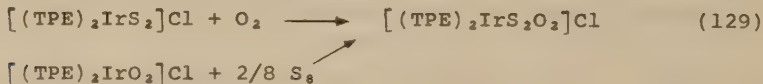
Die koordinative Anregung sollte dann einige Reaktionen an den E_2 -Liganden ermöglichen, die im nichtkoordinierten Zustand gehindert sind, wie z.B. eine Reaktion nach Gl. (128)



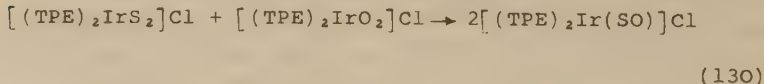
die zwar thermodyn.begünstigt ist, aber dennoch bei Reaktionen in der Gasphase nicht beobachtet wird⁶⁸⁾. Vermutlich sind dabei Symmetrieverbote wirksam, wie man sie im allgemeinen bei thermischen Vierzentrenreaktionen von zweiatomigen Molekülen antrifft²²⁹⁾, die aber bei Reaktionen in der Koordinationssphäre eines Uebergangsmetallcs aufgehoben werden können^{9,41)}. Es wurden daher folgende Reaktionen durchgeführt:

- a) Reaktion von $[(TPE)_2IrS_2]Cl$ mit reinem, gasförmigem O_2 in Toluol
- b) Reaktion von $[(TPE)_2IrS_2]Cl$ mit $[(TPE)_2IrO_2]Cl$ (Molverhältnis 1:1) in Toluol/ CH_2Cl_2 und in Aceton/ H_2O -Lösung
- c) Reaktion von $[(TPE)_2IrO_2]Cl$ mit elementarem Schwefel (1:2) in Toluol/ CH_2Cl_2

Die erhofften Reaktionen nach



und insbesondere eine Reaktion entspr. Gl. (128) nach:



sind nicht feststellbar, und in jedem Falle können die unver-

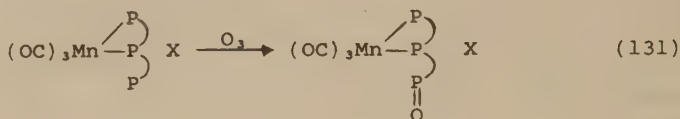
änderten Ausgangskomplexe zurückgewonnen werden. Die Reaktionen mit dem Ir-O_2 -Komplex sind von einer teilweisen Zersetzung begleitet, wobei TPE-bis-oxid als ein Zersetzungsprodukt IR-spektroskopisch an seinen charakteristischen P=O -Absorptionen bei 1187 und 1177 cm^{-1} (Dublett, sst) identifiziert werden kann (Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe). Als Gründe für das Mißlingen dieser Reaktionen lassen sich der ausgeprägte irreversible Charakter des S_2 - und O_2 -Komplexes und die damit verbundene koordinative Absättigung des Ir-Metalls nennen, so daß Reaktionen innerhalb der Koordinationssphäre die erst nach einer teilweisen Ligandendissoziation mit anschließender Bindung des Reaktionspartners ermöglicht wären, sehr erschwert sind. Die Oxidationsreaktionen an der Komplexperipherie des S_2 -Komplexes, dem S_2 -Liganden, scheitern wohl an mangelnder Reaktivität (oxidativen Eigenschaften) der verwendeten Oxidationsmittel, O_2 und O_2 -Ir-Komplex. Bei Reaktion (130) kann man auch eine Coulombabstoßung der beiden, jeweils einfach positiv geladenen Ionen in Erwägung ziehen, die zusätzlich zu einer sterischen Hinderung eine ausreichende Annäherung verhindert.

Die Reaktionen (129) und (130) erscheinen daher durchaus dann möglich zu sein, wenn man entsprechend aktivierte Reaktionspartner einsetzt, wie etwa statt O_2 im Grundzustand angeregten (Singulett)-Sauerstoff, der bei der partiellen Oxidation von Diorganyl-disulfiden zu Thioisulfinaten erfolgreich angewendet wurde²³⁰⁾ oder statt S_8 -Schwefel chemisch aktivierten Schwefel^{162a)}, wie er z.B. in HMPT-Lösungen von S_8 vorliegt²³¹⁾. Es ist beabsichtigt, durch weitere Versuche zur Klärung dieser offenstehenden Fragen beizutragen.

2.2. Oxidation von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO_4

Die große Stabilität des Ir-S_2 -Komplexes gab Veranlassung, auch die Durchführung von Oxidationen unter schärferen Bedingungen in Erwägung zu ziehen, in der Annahme, daß einmal die Ir-S_2 -Gruppe als Dreiring oder unter Ringöffnung eine

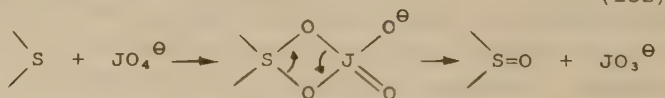
solche Operation "überleben" könnte, und daß zum anderen die Ir-Phosphinbindung durch den Chelateffekt genügend stabilisiert wird, um eine bei einzähnigen Phosphinliganden immer in Betracht zu ziehende Phosphinoxidation zu verhindern. Die große Stabilität chelat-gebundener Diphosphino-Gruppen wird eindrucksvoll in den O_3 -Reaktionen von Mn-Komplexen mit dem dreizähnigen, nur als zweizähniger Ligand auftretenden Triphosphin, $PPh(CH_2CH_2PPh_2)_2$, abgekürzt $\widehat{P} \widehat{P} P$, demonstriert, die nach



ausschließlich unter Oxidation des nicht komplex gebundenen P-Atoms verlaufen¹³²⁾.

Wenngleich die Oxidation von nichtaktiviertem S_8 -Schwefel zu S_8O nur mit dem starken Oxidationsmittel Trifluorperessigsäure^{190a)} gelingt, wobei man einen elektrophilen Angriff am S_8 -Schwefel annehmen kann¹¹⁰⁾, sollte daher eine analoge Oxidation am einfach positiv geladenen S_2 -Komplex noch mehr erschwert sein, jedoch eine unter nucleophilem Angriff an dem S_2 -Liganden ablaufende Oxidations-Reaktion dementsprechend begünstigt sein.

Es lag daher nahe, ein anionisches Oxidans einzusetzen, wie z.B. Peroxysäure-Anionen (Durchführung der Oxidation mit Peroxysäuren in alkalischem Medium)¹¹⁰⁾ und anorganische Oxysäureanionen, MnO_4^- , JO_4^- , wobei die JO_4^- -Oxidation von organischen Sulfiden zu Sulfoxiden nach Leonard und Johnson²³³⁾ eine besonders schonende und selektive Reaktion darstellt, die nach



unter nucleophilem Angriff am Schwefel über einen cyclischen Ubergangszustand verlaufen soll¹¹⁰⁾. Bei 4-substit. Thianen wird dabei eine bemerkenswerte Stereoselektivität unter weitgehender Bevorzugung des stabileren cis-Sulfoxids beobachtet²³⁴⁾.

Aus Gl. (132) wird deutlich, daß der Oxidationsschritt während der Bildung der cyclischen Zwischenstufe eintritt und nicht erst bei deren Zerfall in die Reaktionsprodukte²³⁴⁾.

Eine günstige Voraussetzung zur Bildung der cyclischen Zwischenstufe wäre eine in Lösung erfolgende, vorausgehende Ionenpaar-Bildung, die man bei der Reaktion von $[(TPE)_2IrS_2]^{\oplus}$ mit $JO_4^{\ominus}$ in protischem, polarem Milieu zweifellos erwarten darf, da hier das ursprüngliche Gegenion, $Cl^{\ominus}$, sicherlich stärker solvatisiert vorliegt als $JO_4^{\ominus}$ ¹³³⁾.

In aprotischen, polaren Lösungsmitteln sollte das JO_4^- -Ion hingegen kaum in der Lage sein, das $Cl^{\ominus}$ -Ion aus dem Ionenpaar $[(TPE)_2IrS_2]^{\oplus}Cl^{\ominus}$ zu verdrängen, da hier die Basizität bzw. Nucleophilie von $Cl^{\ominus}$ durch Solvatationseffekte kaum beeinträchtigt ist¹³³⁾.

2.2.1. Reaktionen von $[(TPE)_2IrS_2]Cl$ mit $NaJO_4$

In den folgenden Versuchen fand sich dann auch bestätigt, daß Solvatationseffekte und Kationen-Anionen-Wechselwirkungen hierbei eine wichtige Rolle spielen.

Variante a)

Bei der Durchführung der Reaktion zwischen dem Ir-S₂-Komplex und NaJO₄ (1:2) im aprotischen CH₂Cl₂, in dem das NaJO₄ ungelöst bleibt, ist sowohl bei Raumtemperatur als auch nach mehrstündigem Sieden keinerlei Oxidation des mit rotoranger Farbe gelösten Ir-S₂-Komplexes festzustellen, so daß aus der Lösung wieder reines $[(TPE)_2IrS_2]Cl$ zurückgewonnen werden kann.

Variante b)

Läßt man die Reaktion homogen in protischem Lösungsmittel ablaufen, indem man eine anfangs rotorange, klare Lösung von $[(TPE)_3IrS_2]Cl$ und $NaJO_4$ (1:2) in Aceton/ H_2O ($\approx 5:1$) bei Raumtemperatur rührt, so erfolgt innerhalb von 24 Stunden eine langsame Reaktion, die sich in der Bildung eines farblosen Niederschlages und einer farblichen Veränderung der überstehenden Lösung nach gelb äußert. Die Zusammensetzung des farblosen Niederschlages wurde nicht näher untersucht, da sein IR-Spektrum neben H_2O -Banden bei $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ (st, sst) und ca. 1630 cm^{-1} (m) durch sehr intensive Absorptionen zwischen 700 cm^{-1} und 800 cm^{-1} (5 Banden), die weder mit dem $NaJO_4$ - noch mit dem $NaJO_3$ -Vergleichsspektrum identisch sind, zeigt, daß es sich hier vermutlich um eine nicht näher zu bestimmende $NaJ_{xO_y} \cdot z H_2O$ -Spezies handeln kann.

Aus der gelben Reaktionslösung, die somit aufgrund ihrer Farbe keinen S_2 -Ir-Komplex mehr enthalten sollte, wird durch Abdestillieren des größten Teils des Acetons, anschließendes Ausschütteln der zurückbleibenden wäßrigen Suspension mit CH_2Cl_2 eine gelbräunliche CH_2Cl_2 -Lösung erhalten, aus der nach Zusatz von Toluol und langsamem Einengen im Vakuum ein senfgelbes, feinpulvriges Produkt isoliert werden kann.

In seinem IR-Spektrum sind neben den Absorptionen der TPE-Liganden, die sich kaum verändert haben, zwei auffällige, neue Banden zu erkennen: Bei 843 cm^{-1} (sst), die für JO_4^- -Ionen charakteristisch ist [$NaJO_4$: ν_{J-O} bei 834 (st), 843 (sst), 854 (st) und $[Co(NH_3)_6](JO_4)_2 \cdot 2 H_2O$: ν_{J-O} bei 846 (sst)]²³⁵⁾ und eine starke Bande bei 1044 cm^{-1} , die zwei Bandenschultern bei ca. 1037 cm^{-1} und 1028 cm^{-1} aufweist. Es kann sich hier nur um S-O-Valenzschwingungen handeln, wobei aus dem Fehlen einer weiteren Absorption zwischen 1150 und 1250 cm^{-1} SO_2 -Gruppen als deren Ursache ausgeschlossen werden können. Es war zum damaligen Zeitpunkt nicht möglich, das Reaktionsprodukt zu charakterisieren, da Trennversuche

erfolglos verliefen. Nach dem heutigen Stand läßt sich ein Hauptbestandteil, das $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]^+$ -Kation durch die Banden bei 1037 cm^{-1} und 1028 cm^{-1} eindeutig spektroskopisch identifizieren.

Die dritte, etwas stärkere S-O-Absorption bei 1044 cm^{-1} wird vermutlich von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]^+$ verursacht, wobei dessen Auftreten auch das bei der Reaktion nicht verbrauchte Perjodat erklären würde. (Die hier vorgestellten, SO-Gruppen enthaltenden Produkte werden erst an späterer Stelle diskutiert)

Da es sich bei dem zuerst gebildeten, farblosen Niederschlag nicht um NaJO_3 , gehandelt haben kann (NaJO_3 ist in H_2O ähnlich gut löslich wie NaJO_4)^{236, 237}, ist auch eine Oxidation von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]^+$ durch primär nach Gl. (132) sich bildende JO_3^- -Ionen nicht auszuschließen und somit ein komplizierterer Reaktionsablauf durchaus denkbar.

2.2.2. Reaktionen von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO_4 unter Zusatz von BaCl_2

Zur Umgehung möglicher Komplikationen erschien es vernünftig, die sich während der Reaktion bildenden JO_3^- -Ionen ständig aus dem Reaktionsgeschehen zu entfernen, wozu Ba^{2+} -Ionen besonders gut geeignet sein sollten. $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ ^{238, 239} ist im Gegensatz zu $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2$ ²⁴⁰ in Wasser sehr schwer löslich (bei $25^\circ\text{C} \approx 8 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/l}$)²³⁹, wobei sich Zusätze organischer Lösungsmittel weiterhin löslichkeitsmindernd auswirken.

Variante a)

Beim Lösen von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$, NaJO_4 und BaCl_2 (1:2:2) in Aceton/ H_2O ($\approx 3:1$) entsteht eine klare, rotorange Lösung, die sich bei Raumtemperatur rasch unter Abscheidung eines farblosen Niederschlages trübt, dessen Menge sich allmählich parallel zur Verfärbung der Lösung nach gelb vermehrt. Nach ca. 40 Stunden ist die Reaktion beendet und die Reaktionslösung hellgelb gefärbt.

Variante b)

Führt man die gleiche Reaktion in nicht absolutiertem Methanol (ohne weiteren Wasserzusatz) durch, so beobachtet man zwischenzeitlich einen von Variante a) verschiedenen Reaktionsverlauf: Aus der zunächst ebenfalls klaren, rot-orange gefärbten Lösung bildet sich innerhalb einer Stunde ein hellrosa gefärbter Niederschlag, worauf die überstehende Lösung nur noch schwach gefärbt ist.

In einem Parallelversuch ohne BaCl_2 -Zusatz wurde eine vorgelegte, methanolische Lösung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit einer wäßrigen Lösung der äquimolaren Menge an NaJO_4 versetzt und der sich hierbei sofort bildende, feinkristalline, rosa Niederschlag von der fast farblosen Lösung schnell abgetrennt.

Das nach dem Trocknen als rosa-glänzender, feinkristalliner Feststoff vorliegende Reaktionsprodukt erweist sich IR-spektroskopisch ($\nu_{\text{J-O}}$ bei 846 cm^{-1} , sst 852 cm^{-1} , sh) und analytisch als $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2^{\oplus}][\text{JO}_4^{\ominus}]$.

Sein IR-Spektrum ist gegenüber dem Chlorid in den TPE-Absorptionen nahezu unverändert (Abb. 26)

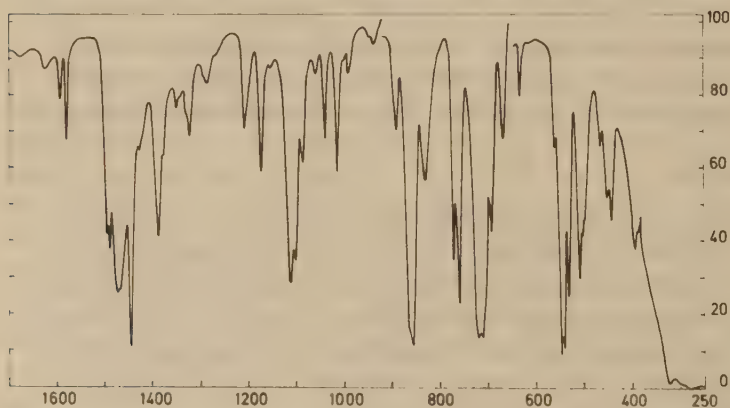


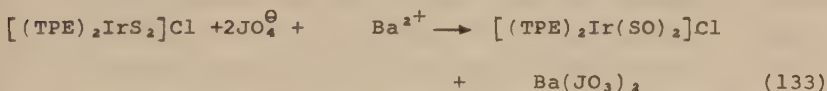
Abbildung 26: IR-Spektrum von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2][\text{JO}_4]$,
Nujolverreibung, KBr

Der in Variante b) beobachtete rosa Niederschlag von (sicherlich ebenfalls) $[(TPE)_2IrS_2][JO_4]$ löst sich innerhalb weniger Stunden wieder auf und wird dabei stetig durch einen farblosen Niederschlag ersetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch allmählich nach gelb verfärbt.

Schon nach ca. 24 Stunden ist neben einer größeren Menge an farblosem Niederschlag eine hellgelbe Lösung entstanden.

Die Zusammensetzung der so erhaltenen Reaktionsgemische von Var. a) und b) ist nun wieder einander äquivalent, und ihre Aufarbeitung erfolgt in der schon beschriebenen Art und Weise (2.2.1., Var. b).

Neben schwerlöslichem $Ba(JO_3)_2$, das durch IR-Spektrenvergleich mit authentischem Material identifiziert wurde, entsteht mit einer Ausbeute von 71,6 % (Var. a) bzw. 74,0 % (Var. b) nach folgender Reaktion



ein Komplex der Zusammensetzung $[(TPE)_2Ir(SO)_2]Cl$ in Form eines gelben, feinkristallinen Feststoffes.

Kristallisiert man das gelbe Reaktionsprodukt statt aus Toluol/ CH_2Cl_2 aus Toluol/ CH_3OH um, so erhält man ein ebenfalls gelbes Produkt mit gleicher analytischer Zusammensetzung, das sich jedoch IR-spektroskopisch von ersterem im S-O-Valenzschwingungsbereich signifikant unterscheidet. Die TPE-Absorptionen zeigen keine gravierenden Abweichungen. Der Komplex aus Toluol/ CH_2Cl_2 ist durch zwei starke S-O-Valenzabsorptionen bei 1037 cm^{-1} und 1026 cm^{-1} charakterisiert, während der Komplex aus Toluol/ CH_3OH nur eine, sehr starke S-O-Bande bei 1045 cm^{-1} aufweist. Da die genaue Struktur dieser Verbindungen noch nicht bekannt ist, sollen sie vorerst vereinfacht als "Zweibandenprodukt" und

"Einbandenprodukt" bezeichnet werden. Beide Formen lassen sich reproduzierbar und reversibel durch entsprechende Lösungsmittelwahl ineinander überführen.

Eine Diskussion ihrer möglichen Struktur erfolgt im Anschluß an die Darstellung der Röntgenstrukturanalyse, die von einer, wiederum IR-spektroskopisch unterscheidbaren dritten Form durchgeführt wurde^{*)}. Ihre S-O-Absorptionen erscheinen bei 1047 cm^{-1} (m-st) und 1036 cm^{-1} (m-st).

Sie wurden bei dem Versuch erhalten, genügend große Kristalle des Einbandenprodukts durch sehr langsames Abkühlen einer bei ca. 45°C gesättigten Lösung in Toluol/ CH_3OH zu züchten. Kristalle des Ein- und Zweibandenprodukts waren dabei jedoch nicht entstanden.

2.2.3. Bindungs- und Strukturverhältnisse im Komplex-Kation $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^{\oplus}$

Analytisch konnte bewiesen werden, daß das Kation $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^+$ als Gegenion ein Chlorid-Anion enthält, welches im Kristallgitter sehr wahrscheinlich in solvatisierter Form vorliegt. Als Solvat-Moleküle kommen dabei nach dem IR-Spektrum H_2O und möglicherweise auch CH_3OH in Frage. Die Strukturbestimmung der anionischen Umgebung ist aufgrund von Lageunschärfen und hohen Temperaturfaktoren bislang noch problematisch. Weitere, dahingehende Untersuchungen sind noch im Gange; sie werden jedoch praktisch keinen Einfluß mehr auf die schon ermittelten Strukturdaten des chemisch wesentlich wichtigeren und interessanteren Kations $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^{\oplus}$, ausüben, dessen Struktur in Abbildung 27 dargestellt ist.

^{*)}

Herrn Dr. Tony Debaerdemaeker, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg/Lahn, sei schon an dieser Stelle für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse herzlich gedankt.

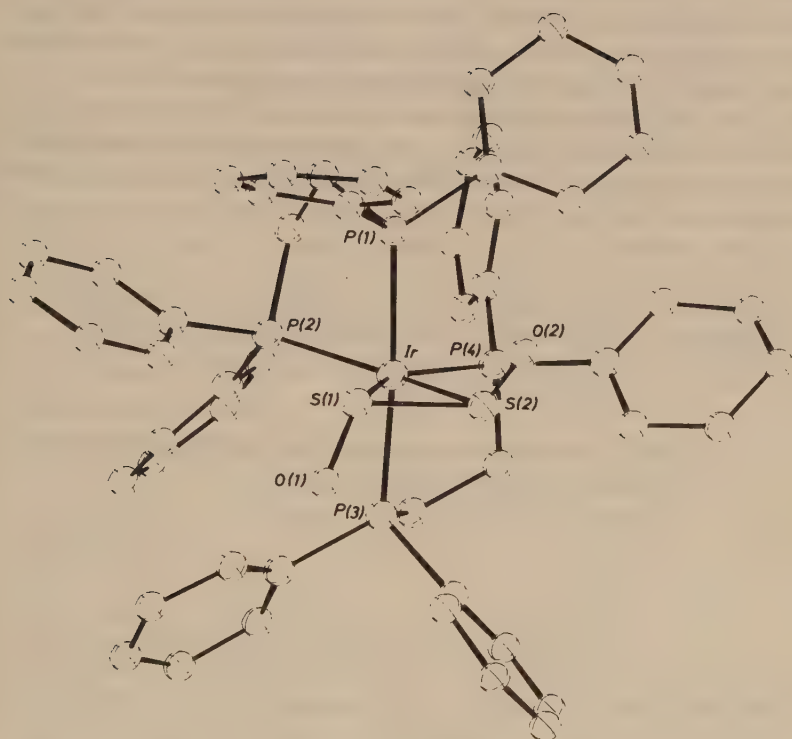


Abbildung 27: Struktur von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^{\oplus}$

Man erkennt unschwer, daß das abgebildete Kation eindeutig als Dischwefeldioxid-Komplex aufzufassen ist.

Es ist zulässig, die Strukturdiskussion nur auf das Kation zu beschränken, da der große Kation-Anion-Abstand von etwa

9-10 Å beweist, daß die Wechselwirkungen rein ionischer Natur sind. Analoge Verhältnisse findet man bei der Struktur³⁵⁾ der Stammverbindung, $[(TPE)_2IrS_2]Cl \cdot CH_3CN$. Die komplexchemisch wichtige, innere Koordinationssphäre um das Ir(I)-Kation, die aus den äquatorial und achsial angeordneten vier P-Donor-Atomen und den in äquatorialer Position befindlichen S-Donor-Atomen des S_2O_2 -Liganden resultiert, läßt sich sowohl als verzerrt oktaedrisch als auch verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben, wobei dies letztlich unter anderem von der Betrachtungsweise der Zähligkeit des S_2O_2 -Liganden abhängt.

Nachstehend sind in Tabelle 9 einige, das IrP_4 -Gerüst betreffende, strukturelle Daten angeführt und mit Daten strukturell ähnlicher Komplexkationen, $[(TPE)_2IrX]^{\oplus}$ ($X = S_2, O_2, CO$) verglichen.

Tabelle 9: Ausgewählte Strukturdaten des IrP_4 -Gerüsts in $[(TPE)_2IrS_2O_2]^{\oplus}$ im Vergleich mit $[(TPE)_2IrX]^{\oplus}$ ($X = S_2, O_2, CO$)

	$[(TPE)_2IrS_2O_2]^{\oplus}$	$X=S_2^{35)}$	$X=O_2^{227)}$	$X=CO^{241)}$
Mittelwert von $r_{Ir-P(\text{äquator.})}$	2,361	2,334	2,418	2,37
Mittelwert von $r_{Ir-P(\text{achsial})}$	2,383	2,367	2,343	2,37
Mittelwert über alle r_{Ir-P}	2,371	2,351	2,380	2,37

Abstände: (Å)

achsial:		äquatorial:	
Ir-P(1)	2,388	Ir-P(2)	2,357
Ir-P(3)	2,377	Ir-P(4)	2,365

Fortsetzung von Tabelle 9:

Bindungswinkel: (°)

	[(TPE) ₂ IrS ₂ O ₂] [⊕] X=S ₂ ³³⁾ X=O ₂ ²¹⁷⁾ X=CO ²⁴¹⁾			
P(1)-Ir-P(2)	81,78	84,0	82,9	83,0
P(2)-Ir-P(3)	93,01	98,7	99,0	97,0
P(1)-Ir-P(4)	96,77	102,2	98,9	97,0
P(3)-Ir-P(4)	83,41	85,3	84,0	83,0
äquatorial-äquatorial				
P(2)-Ir-P(4)	101,70	98,5	99,0	108
achsial-achsial				
P(1)-Ir-P(3)	174,72	171,6	176,3	176

Die Abstände des Iridiums zu den P-Donoratomen der die äquatorialen und achsialen Positionen überspannenden TPE-Chelatliganden liegen im Rahmen, der von den als Vergleichsbeispiele angeführten Komplexkationen, [(TPE)₂IrX]⁺ (X= S₂, O₂, CO) gesteckt ist.

Eine geringfügige Verlängerung der arithmetisch gemittelten Ir-P-Abstände des S₂O₂-Komplexes um etwa 0,02 Å gegenüber dem S₂-Komplex ist erkennbar. Gemeinsam ist beiden Komplexen eine Bindungsaufweitung der achsialen Ir-P-Bindungen um ca. 0,02 bis 0,03 Å. Diese Unterschiede sind jedoch zu geringfügig, um daraus signifikante elektronische Veränderungen entnehmen zu können. Es ist wohl näherliegend, sterische Effekte dafür verantwortlich zu machen.

Beim Vergleich der P-Ir-P-Valenzwinkel läßt sich eine recht gute Uebereinstimmung zwischen dem S_2O_2 - und den S_2 -, O_2 - und CO-Komplexen feststellen. Insbesondere die P(1)-Ir-P(3)-Winkel (achsial-achsial) weichen nur wenig von der linearen Anordnung ab. Zwar weist der P(2)-Ir-P(4)-Winkel (äquatorial-äquatorial) von 108° in $[(TPE)_2Ir(CO)]^{+241}$ noch am ehesten auf eine verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur hin, die man wegen der eindeutig 5-fachen Koordination sofort akzeptiert, wohingegen in den S_2O_2 -, S_2 - und O_2 -Komplexen die Abweichungen der P(2)-Ir-P(4)-Winkel von 120° deutlicher ausfallen und diese mit ca. 100° stärker zu 90° -Winkeln tendieren. Dennoch werden sowohl der S_2 - als auch O_2 -Komplex als fünffach koordinierte Ir(I)-Komplexe mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Konfiguration aufgefaßt^{35, 227}). Es liegt daher nahe, dieses Bild auch für den S_2O_2 -Komplex zu übernehmen. Behandelt man den S_2O_2 -Liganden demnach analog zu S_2 , O_2 , CO als einzähnigen, Zweielektronen-donorliganden, so erlangt das Ir(I)-Kation die stabile, in den meisten Uebergangsmetallkomplexen bevorzugte 18-Elektronen-Konfiguration, wobei ein solcher Formalismus zum Verständnis der überraschenden Stabilität des S_2O_2 -Komplexes eine gewisse Hilfestellung ermöglicht.

Das Vorliegen analoger Bindungsverhältnisse in der IrS_2 -Gruppierung des S_2O_2 - und S_2 -Komplexes wird weiterhin gestützt durch einen Vergleich von strukturellen Daten der IrS_2 -Dreiringe selbst und ihrer relativen Anordnung in der entsprechenden Komplexumgebung.

Tabelle 10: Vergleich struktureller Daten der IrS_2 -Struktureinheit in $[(TPE)_2IrS_2O_2]^{+}$ und $[(TPE)_2IrS_2]^{+}$

Bindungsabstände: (Å)

	$[(TPE)_2IrS_2O_2]^{+}$	$[(TPE)_2IrS_2]^{+35)}$
Ir-S ₁	2,413	2,422

Fortsetzung von Tabelle 10

	$[(TPE)_2IrS_2O_2]^{\oplus}$	$[(TPE)_2IrS_2]^{\oplus \ 3s}$
Ir-S ₂	2,401	2,389
Mittelwert f.		
Ir-S	2,407	2,406
S ₁ -S ₂	2,041	2,066
Valenzwinkel: (°)		
S(1)-S(2)-Ir	65,21	65,4
S(2)-S(1)-Ir	64,61	63,7
S(1)-Ir-S(2)	50,18	50,8
Mittelwert f.		
S-S-Ir	64,91	64,55
P(2)-Ir-S(1)	108,06	111,9
P(4)-Ir-S(2)	99,91	99,8
P(1)-Ir-S(1)	86,38	87,0
P(1)-Ir-S(2)	89,99	86,8
P(3)-Ir-S(1)	96,07	84,6
P(3)-Ir-S(2)	95,28	88,3

Aus dem letzten Teil der Tabelle 10, die aufgrund der verschiedenen P-Ir-S-Winkel Hinweise auf die relative Lage der Ir-S₂-Dreiringe in den Komplexkationen liefert, folgt, daß die IrS₂-Dreiringe in beiden Komplexen in der P(2)-P(4)-Ir-S(1)-S(2)-Ebene leicht um die P(1)-Ir-P(3)-Achse in Richtung auf das P(4)-Atom verdreht sind. Zusätzlich findet man eine achsiale Verschiebung der S(1)-S(2)-Bindung im S₂O₂-Komplex in Richtung P(1)-Atom, im S₂-Komplex in Richtung P(3)-Atom.

Trotz der geringfügigen Verzerrungen und Abweichungen, die vermutlich im wesentlichen durch intramolekulare, sterische Wechselwirkungen und möglicherweise durch Packungseffekte im Kristallgitter verursacht werden, sind die komplexen Kationen, $[(TPE)_2IrS_2O_2]^+$ und $[(TPE)_2IrS_2]^+$, nahezu isostrukturell.

Insbesondere die IrS_2 -Struktureinheit des S_2O_2 -Komplexes ist in ihrer Geometrie gegenüber dem Ausgangskomplex überraschenderweise nicht nennenswert verändert.

Der mittlere Ir-S-Abstand ist mit $2,407 \text{ \AA}$ im S_2O_2 - zu $2,406 \text{ \AA}$ im S_2 -Komplex trotz der Oxidation der Schwefelatome praktisch konstant geblieben und entspricht damit ungefähr einer Ir-S-Einfachbindung, denn mit $2,407 \text{ \AA}$ ist Ir-S der Summe der Ir(III)-S-Kovalenzradien, $2,43 \text{ \AA}^{33)}$, vergleichbar.

Auch die Bindungswinkel, der mittlere S-S-Ir- und S-Ir-S-Winkel, sind einander fast gleich. Kleinere Unterschiede resultieren aus den um etwa $0,02 \text{ \AA}$ voneinander abweichenden S-S-Bindungslängen, wobei die S-S-Bindung im koordinierten S_2O_2 mit $2,041 \text{ \AA}$ nur wenig gegenüber d_{S-S} ($2,066 \text{ \AA}$) des S_2 -Liganden verkürzt ist.

Diese Kernabstände entsprechen im wesentlichen einer S-S-Einfachbindung, wie man sie mit Werten von $2,05 \pm 0,03 \text{ \AA}$ bei vielen Disulfanen beobachtet²⁴²⁾.

Zur Diskussion der Bindungsverhältnisse im S_2O_2 -Komplex, wobei die Art der S_2O_2 -Ligandenbindung zum Iridium naturgemäß besonders wichtig und interessant ist, erscheint es weiterhin vernünftig zu sein, eine vergleichende Darstellung beizubehalten, da verwendbare MO-Daten über das S_2O_2 -Molekül, die Hinweise auf Bindungsmechanismen liefern könnten, bis heute fehlen.

Einige noch nicht erwähnte strukturelle Daten des S_2O_2 -Liganden sind in Tabelle 11 im Vergleich mit Daten von freiem S_2O_2 , koordiniertem und freiem S_2 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Strukturelle Daten des S_2O_2 -Liganden und ein Vergleich ausgewählter Strukturdaten von koordiniertem und freiem S_2O_2 und S_2 .

Bindungsabstände ($\text{\AA}$) und Winkel ($^\circ$) der IrS_2O_2 -Struktureinheit:

$S(1)-O(1)$	1,438 (14)	(1,501)*	*) korrigierte Bindungsabstände ²⁴³⁾ (Riding-Modell)
$S(2)-O(2)$	1,213 (19)	(1,355)*	

Winkel ($^\circ$)

$S(2)-S(1)-O(1)$	112,37	$O(1)-S(1)-Ir$	123,41
$S(1)-S(2)-O(2)$	113,15	$O(2)-S(2)-Ir$	132,16

Dieder $O(1)-S(1)-S(2)-O(2)$ 68,15

	cis- S_2O_2		S_2	
	koordiniert	frei ⁹⁰⁾	koord. ³⁵⁾	frei
r_{S-S} [$\text{\AA}$]	2,041	2,0245	2,066	1,889 ⁹⁰⁾
$r_{S(1)-O(1)}$ [$\text{\AA}$]	1,501	1,458		
$r_{S(2)-O(2)}$ [$\text{\AA}$]	1,355	1,458		
Mittelwert für r_{S-O} [$\text{\AA}$]	1,43	1,458		
$\angle S(2)-S(1)-O(1)$	112,37°	112,7°		
$\angle S(1)-S(2)-O(2)$	113,15°	112,7°		
Mittelwert für $\angle S-S-O$	112,8°	112,7°		
Diederwinkel	68,15°	0°		

In Abb. 27 erkennt man relativ gut, daß der S_2O_2 -Ligand nicht in der im freien Molekül⁹⁰⁾ beobachteten cis-planaren Form (C_{2v}) an das Iridium koordiniert ist, sondern in einer weniger symmetrischen Anordnung, die durch Vergrößerung des Diederwinkels von 0° auf 68,15° formuliert werden kann.

Die beiden Sauerstoffatome befinden sich oberhalb und unterhalb der IrS_2 -Ringebene, wobei sie zusätzlich seitlich und nach vorne abgewinkelt sind. Der Mittelwert der S-S-O-Winkel liegt bei $112,8^\circ$, der Wert der Ir-S-O-Winkel durchschnittlich bei $127,8^\circ$. Das bemerkenswerteste Strukturdetail sind die beiden S-O-Bindungslängen, die mit $1,501 \text{ \AA}$ und $1,355 \text{ \AA}$ signifikant verschieden zu sein scheinen, und daher mit den beobachteten SO-Valenzfrequenzen im IR bei 1047 cm^{-1} und 1036 cm^{-1} nicht direkt zu korrelieren sind. Man muß hierbei jedoch berücksichtigen, daß ihnen wegen des großen Temperaturfaktors eine relativ große Ungenauigkeit anhaftet. Es ist deshalb anzunehmen, daß der tatsächliche S-O-Abstand etwa beim Mittelwert von $1,43 \text{ \AA}$ liegen dürfte.

Die S-O-Bindungen im S_2O_2 -Ligand lassen sich daher im wesentlichen als S-O-Doppelbindungen formulieren.

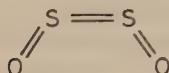
Der bisher erfolgte Vergleich der nahezu identischen Strukturdaten der $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]$ -Struktureinheiten im S_2O_2 - und S_2 -Komplex legt folglich auch sehr ähnliche Mechanismen der Ir-Ligandenbindung nahe.

Bekanntlich liegt im Ir- S_2 -Komplex ein Bindungstyp vor, der sich am besten durch eine π -Donor- und π^* -Acceptor-Bindung des S_2 -Liganden formulieren läßt und somit eine logische Erklärung für die ausgeprägte S-S-Bindungsverlängerung von $1,889 \text{ \AA}$ im freien S_2 auf $2,066 \text{ \AA}$ im koordinierten S_2 -Molekül liefert.

Vergleicht man jedoch die Strukturdaten des koordinierten S_2O_2 mit denen des freien S_2O_2 , so erscheint die Anwendung eines, dem S_2 -Komplex analogen Bindungsmechanismus zunächst sehr problematisch, denn man findet hierbei keine so bedeutsamen Änderungen der S-S- und S-O-Bindungslängen vor. Der mittlere S-S-O-Valenzwinkel ist nahezu gleich geblieben.

Diese Tatsache läßt sich aus vereinfachter Sicht durch zwei verschiedene Bindungsmechanismen deuten:

- 1.) Sowohl an der Donor- als auch an der Acceptorbindung sind nur streng nichtbindende MO's von S_2O_2 beteiligt, deren Besetzungsgrad auf die Molekülgeometrie keinen Einfluß hat.
- 2.) Der S_2O_2 -Ligand wird beim (hypothetischen) Annähern an das Ir(I)-Kation innerhalb der äußeren Koordinationssphäre zunächst in eine Art "Valenzzustand" angeregt, der durch kumulierte Doppelbindungen wie



nebenstehend formuliert, charakterisiert ist und demzufolge zu einem, dem S_2 -Molekül vergleichbaren Bindungsmechanismus befähigt sein sollte.

Beide Mechanismen vermögen jedoch nicht die einzige, wirklich auffallende Geometrieänderung des S_2O_2 -Liganden zu erklären: Die Vergrößerung des Diederwinkels von 0° (im freien S_2O_2) auf ca. $68,2^\circ$. Dieses Phänomen kann man sicherlich nicht einfach nur auf eine lone-pair-lone-pair-Abstoßung zurückführen, denn dann sollte auch im freien S_2O_2 die planare cis-Anordnung nicht existent sein.

Sehr wahrscheinlich liegt die Hauptursache in Veränderungen der Energie und Symmetrie der S_2O_2 -MO's, die bei der Koordination am Iridium induziert werden, und sich in einer Veränderung des Diederwinkels widerspiegeln.

Semiempirische EH-MO-Berechnungen, die Boyd an Disulfiden wie $HSSH$, CH_3SSH , durchführte²⁴⁴⁾, zeigen, daß gerade die Eigenschaften der HOMO's und LUMO's deutlich von der Größe des Diederwinkels beeinflußt werden.

Eine genauere Beschreibung der Bindungsverhältnisse in der Ir-S₂O₂-Komplexbindung wird daher erst dann möglich sein, wenn angestrebte Berechnungen an S₂O₂ eine detailliertere Kenntnis der noch unbekannten MO's von S₂O₂ vermitteln.

2.2.4. Diskussion der IR-Spektren der drei unterscheidbaren Formen von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]^+\text{Cl}^-$

Bei der Oxidation oder besser Oxygenierungs-Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO₄ entsteht nach 2.2.1. in glatter Reaktion (Gl. 133) ein gelber Feststoff der analytischen Zusammensetzung $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]\text{Cl}$, der in drei IR-spektroskopisch unterscheidbaren Formen auftritt, wobei die Struktur einer Form, die jedoch als direktes Reaktionsprodukt nicht erhalten, sondern erst bei einer speziellen Methode des Umkristallisierens beobachtet wurde, durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Ausgehend von dieser Struktur und von dem IR-Spektrum des S₂O₂-Komplexes sollten einige Abschätzungen der Struktur der beiden anderen Formen, Zweibanden- und Einbandenprodukt, möglich sein.

Die IR-Spektren des S₂O₂-Komplexes (I), des Zweibandenproduktes (II) und des Einbandenproduktes (III) sind in Abb.28 einander gegenübergestellt. Man erkennt, daß die einander sehr ähnlichen Bandenmuster der TPE-Ligandabsorptionen keine ausreichende Handhabe dafür bieten, aus geringfügigen Unterschieden etwa bestimmte Bis-TPE-Ir-Konfigurationen herauszulesen, zumal entsprechende Relationen bei Bis-TPE-Komplexen bisher noch nicht erkennbar waren. Die Diskussion kann sich auch nicht auf ν_{SS} -Absorptionen und $\nu_{\text{Ir-S}}$ -Banden stützen, da letztere in einem Bereich unter 400 cm⁻¹ erwartet werden können, der nicht frei von TPE-Absorptionen ist, während ν_{SS} , welche nach einer empirischen Valenzfrequenz-Bindungsabstands-Korrelation²⁴²⁾ für den S₂O₂-Komplex bei etwa 500-560 cm⁻¹ vermutet werden kann, daher gerade in einen Bereich sehr starker TPE-Absorptionen zu liegen kommt. Als Diskussions-

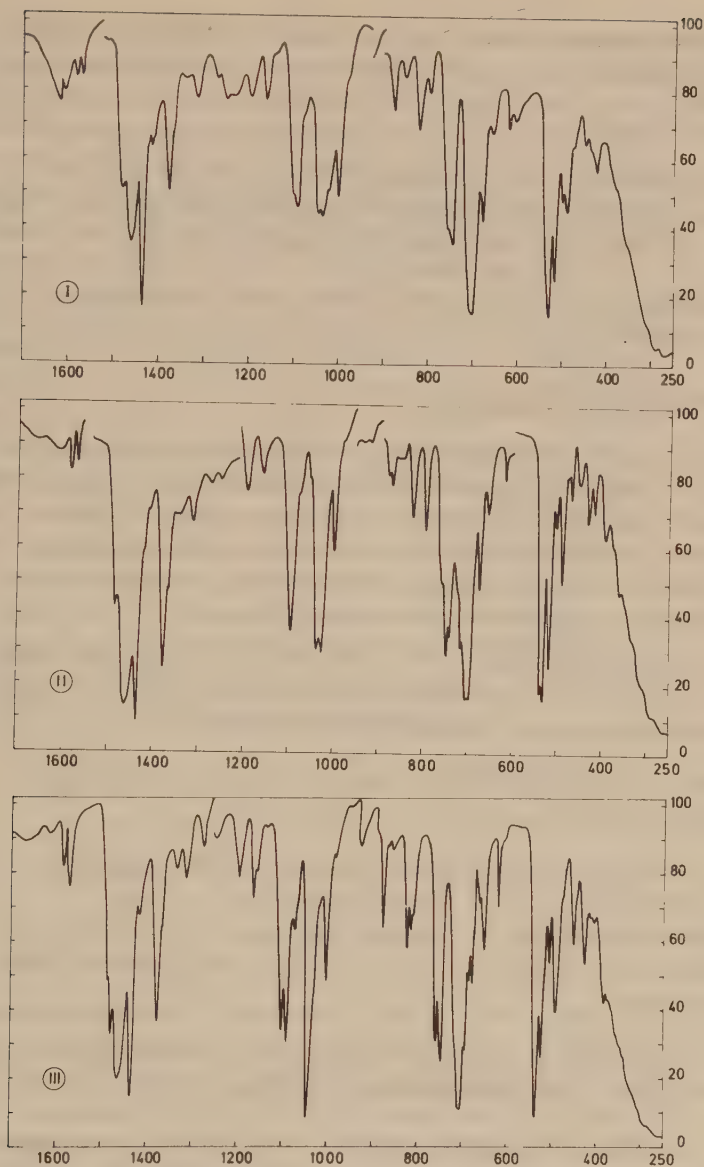


Abbildung 28: IR-Spektren von $[(TPE)_2Ir(SO)_2]Cl$

I: S_2O_2 -Komplex	Nujol-Verreibung,
II: Zweibandenprodukt	KBr
III: Einbandenprodukt	

grundlage bleiben daher die dafür sehr charakteristischen SO-Valenzbanden übrig.

I) S_2O_2 -Komplex

Es liegen zwei S-O-Valenzabsorptionen von fast gleich-großer, mittlerer bis starker Intensität bei 1047 cm^{-1} und 1036 cm^{-1} vor; ihr Mittelwert beträgt etwa 1042 cm^{-1} .

Eine Zuordnung zur asymmetrischen und symmetrischen S-O-Valenzschwingung der IrS_2O_2 -Gruppe erscheint logisch.

II) Zweibandprodukt

Man findet hier ebenfalls zwei starke S-O-Banden, die mit 1037 und 1026 cm^{-1} gegenüber dem S_2O_2 -Komplex beide niederfrequent verschoben sind. Der Mittelwert von ca. 1032 cm^{-1} ist damit ebenfalls um 10 cm^{-1} zu niederen Wellenzahlen verschoben. Man kann aufgrund dieser Beobachtungen zwei prinzipielle Strukturen in Erwägung ziehen:

- a) Das Zweibandprodukt stellt ebenfalls einen S_2O_2 -Komplex dar, dessen SO-Frequenzen aufgrund einer etwas veränderten Kristallstruktur gegenüber I verschoben sind.
- b) Es liegt ein cis-Bis-SO-Komplex vor, der durch Ringöffnung des IrS_2 -Ringes entstanden ist.

Die Lage der ν_{SO} würde nach den Erläuterungen in Abschnitt A 2.3.2.1.2. für gewinkelte ($\approx 120^\circ$) end-on-gebundene SO-Liganden sprechen, wobei für deren relative Anordnung zueinander viele Möglichkeiten denkbar sind.

Es lassen sich mehrere Argumente zur Stützung dieses prinzipiellen Strukturvorschlages anführen:

Man kann davon ausgehen, daß die Schwefel-Schwefel-Einfachbindung sowohl in der S_2 - als auch S_2O_2 -Komplexstufe eine reaktive, leicht Spaltungsreaktionen zugängliche Bindung darstellt.

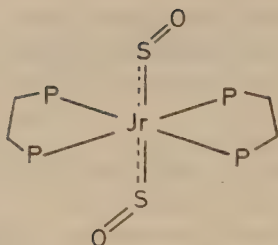
Aus der organischen Chemie sind die dem S_2O_2 -Komplex analogen Verbindungen, die α -Disulfoxide, bislang zwar noch nicht bekannt, es gibt jedoch eine große Zahl vergleichbarer Verbindungen, wie Disulfide, Thiol-sulfinate, Thiolsulfonate, Sulfinylsulfone, α -Disulfone, deren heterolytische S-S-Bindungsspaltung unter katalytischer Mitwirkung eines Nucleophils oder Elektrophils teilweise außerordentlich leicht vonstatten geht²⁴⁵⁾.

Ein nucleophiler Angriff wäre besonders am Sulfinyl-Schwefel des S_2O_2 -Komplexes begünstigt²⁴⁶⁾, wobei das Chlorid-Ion im aprotischen Lösungsmittelgemisch (Toluol/ CH_2Cl_2) als starkes Nucleophil vorliegt²⁴⁶⁾ und daher eine Ringöffnung bewirken kann. Auch die beobachtbare niederfrequente Verschiebung der mittleren ν_{SO} um ca. 10 cm^{-1} würde diese Interpretation unterstützen, wenn man IR-Untersuchungen von Cymerman und Willis²⁴⁷⁾ folgt: Sie vermuten, daß ν_{SO} in den noch unbekannten α -Disulfoxiden, $R-SO-SO-R$, mit ungefähr 1040 cm^{-1} um etwa 10 cm^{-1} gegenüber ν_{SO} von β -Disulfoxiden, $R-SO-CH_2-SO-R$ hochfrequent verschoben sind, und zwar analog zu entsprechenden Befunden bei Dicarbonylverbindungen, z.B.:

$R-CO-CO-R$			$R-CO-CH_2-CO-R$		
R= Ph	ν_{CO}	1683 cm^{-1}	ν_{CO}	1678 cm^{-1}	
R= Me	"	1725 cm^{-1}	"	1710 cm^{-1}	

III Einbandenprodukt

Das Einbandenprodukt, das durch rasches Umkristallisieren des Zweibandensproduktes aus Toluol/Methanol erhalten werden kann, läßt in seinem IR-Spektrum nur eine sehr intensive SO-Valenzabsorption bei 1045 cm^{-1} erkennen, die mit der Formulierung cis-ständiger SO-Gruppen isoliert, oder als S_2O_2 , nicht in Einklang zu bringen ist. Als vorläufig



plausibelste Lösung bietet sich für das Kation, $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]^+$, der obenstehende Strukturvorschlag an, der durch zwei trans-ständige SO-Liganden charakterisiert ist.

Die Formulierung der Bildung des als trans-Bis-SO-Ir-Komplex vorgeschlagenen Einbandenproduktes hängt natürlich davon ab, von welcher Struktur des Zweibandenproduktes man ausgeht:

Faßt man II als cis-Bis-SO-Komplex auf, so würde eine cis-trans-Umlagerung die Bildung von III erklären, wobei veränderte Solvatations-Bedingungen als auslösender Faktor in Frage kämen. Etwas schwieriger ließe sich die Bildung von III verstehen, wenn man annimmt, daß II ebenfalls als S_2O_2 -Komplex aufzufassen ist, denn dann muß man in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine Ringöffnungsreaktion formulieren, die primär einen cis-Bis-SO-Komplex ergeben würde. Denkbar wäre auch diese Möglichkeit, wenn man die katalytische S-S-Bindungsspaltung als Ergebnis eines kooperativen Angriffs durch ein Nucleophil (CH_3OH , Spuren von $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$) und durch ein Elektrophil ($\text{CH}_3\text{O}-\underline{\text{H}}$, Spuren von aciden Verbindungen) ansieht²⁴⁵⁾.

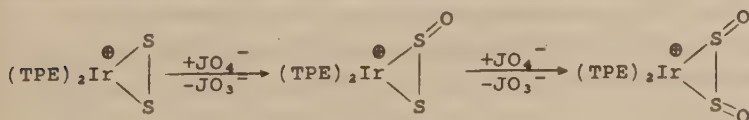
Da die Untersuchungen noch am Anfang stehen, können für II und III auch andere als die vorgeschlagenen Strukturen nicht ausgeschlossen werden. Es ist daher in weiterführenden Arbeiten zunächst beabsichtigt, endgültige Strukturdaten aus röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen zu gewinnen. Eines läßt sich jedoch auch jetzt schon sagen: Jede offene Struktur, d.h. mit isolierten SO-Gruppen, sollte thermodynamisch instabiler als die Ringstruktur des S_2O_2 -Komplexes sein, da zu deren Bildung sowohl die S-S-Bindungsenergie aufgebracht werden muß als auch ein Teil des Chelateffektes nicht mehr wirksam sein kann. Bezeichnenderweise entsteht der S_2O_2 -Komplex auch nur unter Bedingungen (langsame Kristallisation bei erhöhter Temperatur), die eine thermodynamische Kontrolle der zu vermutenden Isomerengleichgewichte begünstigen.

Ein Studium dieser Gleichgewichte ist eine weitere, wichtige Aufgabe, die durchgeführt werden soll.

2.2.5. Darstellung von $[(TPE)_2S_2O]Cl$ und Reaktionsmechanismus der Oxidation von $[(TPE)_2IrS_2]Cl$

Obwohl sich die Bruttoreaktion von $[(TPE)_2IrS_2]^+$ und JO_4^- (1:2) unter Anwesenheit von Ba^{2+} -Ionen praktisch vollständig durch Gleichung (133) beschreiben läßt, wäre es dennoch falsch, daraus einen, sehr unwahrscheinlichen, trimolekularen Reaktionsablauf abzuleiten.

Viel logischer erscheint es, eine stufenweise verlaufende Oxidationsreaktion anzunehmen, bei der im ersten Oxidationsschritt ein Dischwefelmonoxid-Komplex gebildet wird, der durch einen weiteren Oxidationsschritt zum Dischwefeldioxid-Komplex bzw. dessen offenen Isomeren führt. Dies läßt sich schematisch durch folgende Reaktion ausdrücken:



Zum speziellen Mechanismus der Oxidation des sulfidischen Schwefels durch JO_4^- wurden in Abschnitt 2.2. schon einige Bemerkungen angeführt.

Ein klarer Beweis für Gl. (134) wäre mit der Isolierung des Dischwefelmonoxid-Komplexes zu erbringen. Mit großer Wahrscheinlichkeit gelang dies auch: Dazu wurde versucht, das isolierte Perjodat des S_2 -Komplexes, $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2](\text{JO}_4^-)$, das ja in Form von in Lösung befindlicher Ionenpaare ebenfalls als mechanistische Reaktionszwischenstufe anzusehen ist, in siedendem Toluol in einer heterogenen Reaktion thermisch in $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}](\text{JO}_3^-)$ umzuwandeln.

Dabei ist jedoch keinerlei Reaktion feststellbar, was wiederum beweist, daß sich nur in Lösung die beiden Gegenionen nahe genug kommen können, um eine Oxidation zu ermöglichen.

Rührt man jedoch eine Suspension von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2](\text{JO}_4^-)$ in Methanol, dem nur wenig H_2O zugesetzt ist, so entsteht innerhalb von 24 Stunden aus der anfangs hellrosavioletten Suspension eine trübe, orangegelbe Lösung aus der nach Zusatz von BaCl_2 nach zweimaligem Umkristallisieren ein intensiv gelbes Produkt erhalten wird, das mit größter Wahrscheinlichkeit als $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$ anzusehen ist. Seine analytischen Daten sind zwar durch zu niedrige C, S und zu hohe Cl, O-Werte nicht ganz zufriedenstellend, jedoch läßt sich dies auf Verunreinigungen durch BaCl_2 und JO_3^- oder JO_4^- -Ionen zurückführen.

Sein IR-Spektrum, das in Abbildung 29 dargestellt ist, stammt von dem aus Toluol/MeOH umkristallisierten Produkt. Die SO-Valenzabsorptionen bei 1050 cm^{-1} und 1033 cm^{-1} unterscheiden sich deutlich von denen des Einbanden-(SO)₂-Produktes. Die SO-Bandenaufspaltung rührt entweder von Kristallfeldeffekten oder von einem Gemisch möglicher Isomeren her.

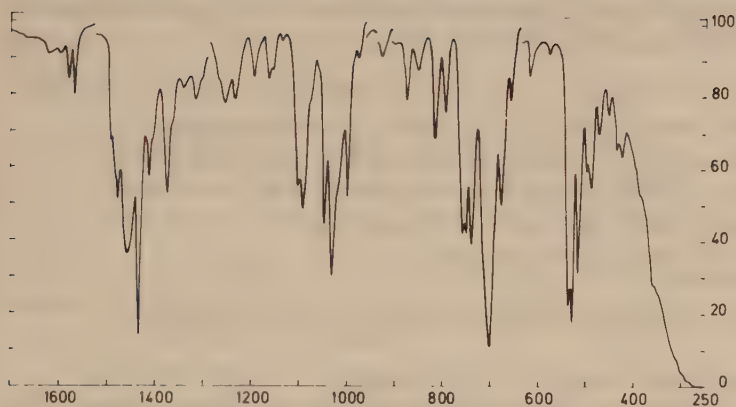
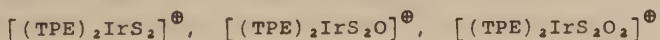


Abb. 29: IR-Spektrum von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$ (aus Toluol/MeOH);
Nujolverreibung, KBr

Kristallisiert man das so gewonnene Produkt aus Toluol/ CH_2Cl_2 um, so erhält man gelbes $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$, dessen IR-Spektrum nur noch eine starke S-O-Bande bei 1043 cm^{-1} aufweist. Auch dadurch wird bewiesen, daß es sich hierbei nicht um $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]\text{Cl}$ handeln kann, da dieses aus Toluol/ CH_2Cl_2 immer in Form des Zweibandenproduktes entsteht.

Die Existenz eines damit als praktisch gesichert zu geltenden S_2O -Komplexes ist nach den vorigen Kapiteln nicht mehr erstaunlich, stellt er doch lediglich ein Zwischenglied in der Reihe



dar. Außerdem zeigt freies S_2O ein zu freiem S_2 analoges chemisches Verhalten²⁴⁸⁾, so daß auch die Ligandeneigenschaften dieser beiden Moleküle recht ähnlich sein sollten,

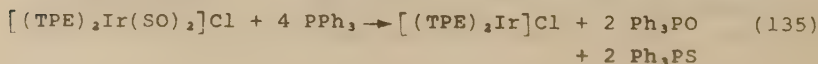
und S_2O aufgrund seiner S-S-Doppelbindung ($r_{SS} = 1,88 \text{ \AA}$; $r_{SS}(S_2) = 1,89 \text{ \AA}$)²⁴⁸⁾ zu einem zum S_2 -Liganden analogen Bindungsmechanismus befähigt ist.

Durch Rückbindung von Elektronendichte in ein π^* -Orbital des S_2O , das sowohl S-S als auch S-O π -antibindend ist (analog zu SO_2 , in welchem LUMO S-O π -antibindend ist)²⁴⁹⁾, wäre die niederfrequente Verschiebung der S-O-Valenzschwingung von 1130 cm^{-1} im freien S_2O ²⁴⁸⁾ nach 1043 cm^{-1} im S_2O -Ir-Komplex erklärlich.

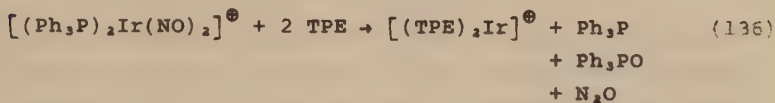
2.2.6. Reaktivität der $[(TPE)_2IrS_2O_2]Cl$ -Produkte

Eine der bemerkenswertesten Beobachtungen beim experimentellen Umgang mit diesen Produkten ist ihre außerordentliche und völlig unerwartete Stabilität gegenüber Luftsauerstoff. Man kann sie in festem Zustand tagelang der Luft aussetzen, ohne daß im anschließend aufgenommenen IR-Spektrum die geringste Veränderung im ν_{SO} -Bereich feststellbar wäre. Lediglich H_2O -Absorptionen zeigen, daß sie geringfügig hygroskopisch sind. Von einigen begonnenen Reaktionen konnten Reaktionen mit Ph_3P aufgeklärt werden, die den reduktiven Abbau der $(SO)_2$ -Liganden zum Ziel hatten. Während bei Raumtemperatur Reaktionen mit Ph_3P noch so langsam verlaufen, daß innerhalb eintägiger Reaktionszeiten noch kein Umsatz festgestellt werden kann, ändert sich dies bei erhöhter Temperatur:

a) Erhitzt man eine Toluol/n-Propanal-Lösung des Einbandenproduktes und PPh_3 (1:4) zum Sieden, so verfärbt sich innerhalb dreißig Minuten die zunächst gelbe Lösung tieforange. Aus der Lösung kann neben Ph_3PO und Ph_3PS leuchtend orange gefärbtes $[(TPE)_2Ir]Cl$ in ca. 81,3 % Ausbeute isoliert werden. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch IR-Spektrenvergleich mit authentischen Proben. Die $(SO)_2$ -Liganden lassen sich also nach



vollständig abbauen. Interessanterweise existiert in der NO-Komplexchemie eine ganz ähnliche Reaktion des Kations $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{NO})_2]^+$, das mit TPE in folgender Weise reagiert^{249,249a)}



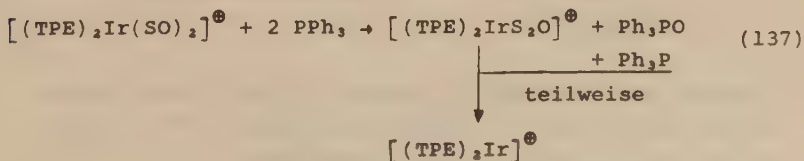
wobei hier sehr wahrscheinlich ein primärer Phosphinaustausch zu $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{NO})_2]^+$ erfolgt, welches dann mit Ph_3P nach Gl. (136) weiterreagiert.

- b) Eine, Gl. (136) noch mehr entsprechende Reaktion, bei der statt N_2O komplexgebundenes S_2O entsteht, wird beim Erhitzen einer Toluol/ CH_2Cl_2 -Lösung von Zweibandensprodukt und PPh_3 (1:2) beobachtet. Zu etwa 68,3 % bildet sich dabei gelbes $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$ daneben noch in kleinerer Menge orangefarbenes $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$.

Leider war die Reaktion zum damaligen Zeitpunkt gar nicht erkannt worden, weil der S_2O -Komplex noch nicht dargestellt worden war. Daher wurde das gelbe Reaktionsprodukt analytisch auch nicht untersucht.

Wie ein IR-Spektrenvergleich in Abb. 30 zeigt, liegt der S_2O -Komplex hier sogar in recht reiner Form vor.

Neben dem vollständigen Abbau nach Gl. (135) scheint demzufolge nach



auch eine partielle reduktive Desoxygenierung der $(\text{SO})_2$ -

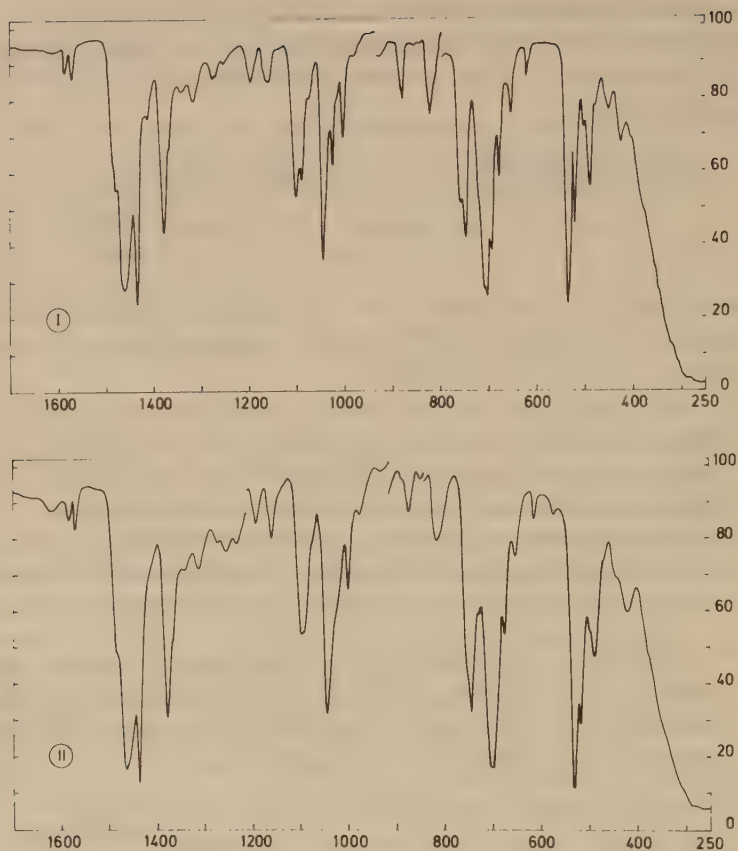


Abb. 30: IR-Spektren von $[(TPE)_2IrS_2O]Cl$
(aus Toluol/ CH_2Cl_2 isoliert)

I nach 2.2.6., b Nujol-Verrreibung,
II nach 2.2.5. KBr

Liganden zum S_2O -Liganden möglich zu sein, wobei dieses Verfahren offenbar zu reinerem S_2O -Komplex führt, als die partielle Oxidation des S_2 -Komplexes.

Anschließend bleibt noch festzustellen, daß sich in der Existenz und Stabilität der erhaltenen Komplexe mit den erstmals als Liganden fungierenden Molekülen,



die Tendenz des Iridiums zur stabilen Bindung von Schwefel-Liganddonoratomen widerspiegelt, die es für weitergehende Forschungen auf diesem Gebiet als ausnehmend gut geeignetes Uebergangsmetall erscheinen lassen.

C Experimenteller Teil

Allgemeines

Für die Versuche wurden herkömmliche Glas-Schliffapparaturen verwendet.

Sämtliche Versuche wurden unter N_2 -Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei nachgereinigter, im Fachbereich Chemie der Universität Marburg in Bomben abgefüllter Stickstoff verwendet wurde. Aufgrund seines wechselnden H_2 -Gehalts wurde er bei Reaktionen mit $[(TPE)_2Ir]Cl$ durch Reinststickstoff der Fa. Messer-Griesheim ersetzt.

Die Lösungsmittel Toluol und Benzol, bzw. Petroläther (Kp. $40-60^\circ$), Pentan, Cyclohexan und Diäthyläther wurden in Umlaufapparaturen über Kalium, bzw. Lithiumalanat unter N_2 -Atmosphäre absolutiert und desoxygeniert. Seltener verwendete Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 , CH_3OH , Aceton, 1,2-Dimethoxyäthan, H_2O u.a. wurden durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften mit N_2 desoxygeniert. THF und Dioxan wurden zusätzlich noch destillativ gereinigt.

Die analytische Bestimmung von C, H und Halogen wurde zum Teil in der Zentralen Analytischen Abteilung des Fachbereiches Chemie der Universität Marburg oder zusammen mit anderen Bestimmungen von der Firma A. Bernhardt, Elbach, ausgeführt.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren stand ein Perkin-Elmer-Gitterspektrograph, Modell 457, zur Verfügung. Falls keine anderslautenden Angaben vorliegen, wurden die Substanzen als Feststoff-Nujol-Verreibungen unter Verwendung von KBr-Platten vermessen.

Als Ausgangsverbindungen wurden im Handel erhältliche Produkte direkt verwendet oder gegebenenfalls nach erfolgter Reinigung durch Umkristallisation bzw. fraktionierte Destillation eingesetzt.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben oder dazu analogen Verfahren dargestellt:

wasserfreies NiCl_2 ¹²¹⁾, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ ²¹⁴⁾,
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ ²¹²⁾, $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ ¹⁷⁵⁾, $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$ ¹⁷⁴⁾,
 $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ ¹⁵³⁾, $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ²⁵¹⁾, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ ²⁵²⁾,
 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ ²⁵³⁾, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ ²⁵⁰⁾, $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ ¹⁹⁸⁾,
 $[(\text{TPE})_2\text{IrO}_2]\text{Cl}$ ¹⁹⁸⁾, $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ ²⁵⁾, $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$ ¹⁹⁹⁾,
 TPE ²⁵⁵⁾, Ph_3PO u. TPE -Dioxid ²⁵⁴⁾, Ph_3PS u. TPE -
Disulfid ¹⁶¹⁾, Ph_3PCl_2 ¹⁶⁶⁾.

Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit SOCl_2 (1,2:1)

4,0 ml $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (5,28 g; 30,92 mmol) wurden auf 0°C abgekühlt und 25 mmol SOCl_2 (2,98 g; 1,8 ml) schnell zugetropft. Der unter starker CO-Entwicklung sofort entstehende, braunschwarze Niederschlag wurde nach beendeter Reaktion im N_2 -Strom getrocknet: 4,45 g eines braunen Feststoffs. Nach weiterem Trocknen im Vakuum wurden folgende Analysen erhalten:

gefunden	: C 0,22	H 1,73	Cl 41,5
berechnet für:			
NiCl_2	-	-	Cl 54,71
$[\text{S} + \text{NiCl}_2]$	-	-	Cl 43,86
$[(\text{OS})\text{NiCl}_2]$	-	-	Cl 39,91
$[(\text{CO})(\text{SO})\text{NiCl}_2]$	C 5,84	-	Cl 34,47

Versuch 2: Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit SOCl_2 in PÄ
bei - 78°C (2,1:1)

Zur vorgelegten Lösung von 60 mmol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (10 g; 7,5 ml) in 100 ml PÄ wurde bei - 78°C eine Lösung von 25,0 mmol SOCl_2 (2,97 g; 1,802 ml) in 50 ml PÄ zugetropft. Die erst bei ca. - 16°C einsetzende Reaktion erzeugte unter immer stärker werdender Gasentwicklung einen braunen Niederschlag,

dessen Menge je nach Trocknungsdauer 7,60 bis 4,32 g betrug. Das Volumen des gebildeten Gases konnte nur ungenau mittels einer Gasbürette zu 2140 bis 2340 ml bestimmt werden. Das entspr. unter Normalbedingungen 88 bis 96 mMol.

Versuch 3: Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SOCl_2 (1:1)
in Toluol, - 90°C

Zu einer auf - 90°C (Methanol/fl. Luft) abgekühlten Suspension von 1,414 g $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ (2,04 mMol) in ca. 130 ml Toluol wurde langsam eine Lösung von 0,242 g SOCl_2 (2,04 mMol; 0,147 ml) in 40 ml Toluol zugetropft. Unter Gasentwicklung und Grünfärbung trat sofort Reaktion ein. Aus dem bei Raumtemperatur schwarzgrünen Reaktionsgemisch konnten durch Abfritten 1,11 g eines braunen Feststoffes isoliert werden. Nach Extraktion mit ca. 70 ml Benzol konnten daraus eine Reihe sehr dunkel gefärbter (fast schwarz), nicht identifizierbarer Feststoff-Fractionen erhalten werden.

Versuch 4: Reaktion von $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ mit SOCl_2 (1:1)

4,948 g $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (13,42 mMol) wurden in 120 ml P^{A} suspendiert und nach Versetzen mit 1,60 g SOCl_2 (13,42 mMol; 0,975 ml) 48 Stunden gerührt. Nach dem Abfritten und Trocknen lagen 5,287 g eines nicht identifizierbaren, ocker-gelben Feststoffes vor.

In dem farblosen Filtrat konnten nach Einengen zur Trockene und Aufschluß mit Königswasser über BaSO_4 208 mg Schwefel $\hat{=}$ 6,5 mMol $\hat{=}$ ca. 50 % (bezogen auf SOCl_2) bestimmt werden.

Versuch 5: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 (6:4)
in Toluol bei ca. - 80°C

1,63 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ (2,51 mMol) werden in 70 ml Toluol gelöst und dazu bei ca. - 80°C eine Lösung von 0,199 g SOCl_2 (1,67 mMol; 0,120 ml) in 30 ml Toluol getropft.

In der blauen Lösung war erst ab etwa - 30°C eine beginnende Reaktion sichtbar, bei der sich mit zunehmender Erwärmung unter leichter Gasentwicklung ein heller Niederschlag bildete. Nach dem Abfritten konnten 0,37 g eines sehr hellen, bläulich gefärbten Feststoffes isoliert werden, dessen Zusammensetzung an Hand stöchiometrischer Ueberlegungen als $[(\text{Ph}_3\text{PCl})^+[\text{Ni}_2\text{Cl}_5\text{PPh}_3]^-]$ formuliert wird. Beim Waschen mit heißem Toluol ging er in rosa gefärbtes $[(\text{Ph}_3\text{P})^+\text{Cl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_5]^-$ (0,30 g) über.

gefunden: Cl 38,29

berechn.: Cl 39,28

Ausbeuten: (bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$) ca. 53 % (hellblaues Produkt) bzw. ca. 50 % (rosa Produkt).

Aus dem dunkelblauen Filtrat konnten nach Einengen durch fraktionierte Fällung mit Pentan 0,33 g $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ als graublauer Feststoff (Ausbeute: 34 %) und 0,56 g fast farbloses $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$ -Gemisch isoliert werden.

Ausbeute: 58,6 %, bezogen auf in SOCl_2 eingesetztes (SO).

Versuch 6: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 (6:5)
in Pentan bei - 90°C

Zu einer Suspension von 2,05 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ (3,16 mmol) in 100 ml Pentan wurde bei - 90°C eine Lösung von 0,315 g SOCl_2 (2,65 mmol; 0,191 ml) zugetropft. Das schwarzblaue Reaktionsgemisch begann erst ab etwa - 15°C unter leichter Gasentwicklung und stetiger Aufhellung zu reagieren.

Aus dem bei Raumtemperatur abgefritteten, hellblauen Feststoffes (2,05 g) bleiben nach Extraktion mit 5 x 40 ml Benzol und anschließend, gründlichen Trocknen im Vakuum 0,67 g $[(\text{Ph}_3\text{PCl})^+[\text{Ni}_2\text{Cl}_5\text{PPh}_3]^-]$ als hellblauer Feststoff zurück. (56,6 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$)

gefunden: C 46,22 H 3,32

berechn.: C 46,14 H 3,23

Im farblosen Pentanfiltrat konnten Ph_3PO und Ph_3PS IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Versuch 7: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 (1:2)
in Cyclohexan bei 0-5°C

1,62 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ (2,497 mmol) wurden mit 100 ml Cyclohexan versetzt und bei 0-5°C langsam eine Lösung von 0,59 g SOCl_2 (4,96 mmol; 0,358 ml) in 40 ml Cyclohexan zugetropft.

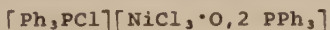
Während sich das Reaktionsgemisch während der ersten Hälfte der Umsetzung nur wenig aufhellte, war nach beendetem Zutropfen unter leichter Gasentwicklung ein voluminöser, himmelblauer Niederschlag entstanden, der nach dem Abfritten, Waschen mit Benzol und wenig intensiver Trocknung 1,43 g eines leuchtend hellblauen Feststoffes ergab, für dessen Zusammensetzung zwei Möglichkeiten bestehen:

gef.: C 52,87 H 3,87 Cl 25,98

$[\text{Ph}_3\text{PCl}]^+[\text{NiCl}_3^-\cdot 0,93 \text{ C}_6\text{H}_6]$ C 52,89 H 3,87 Cl 26,48

$[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{NiCl}_3\cdot 0,2 \text{ PPh}_3\cdot 0,4 \text{ C}_6\text{H}_6]$ C 52,75 H 3,76 Cl 25,95

Nach zusätzlichem Trocknen war das Produkt IR-spektroskopisch frei von Benzol; die jetzigen Analysen machen die Ph_3P -enthaltende Formulierung wahrscheinlicher:



gef.: C 50,33 H 3,70 Cl 27,6

ber. für:

$[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{NiCl}_3\cdot 0,2 \text{ PPh}_3]$ C 50,35 H 3,52 Cl 27,52

$[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{NiCl}_3]$ C 46,71 H 3,27 Cl 30,64

Ausbeute: 1,08 g (ca. 85 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$)

Aus dem farblosen Filtrat ließen sich 0,64 g eines $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$ -Gemisches isolieren und IR-spektroskopisch nachweisen.

Versuch 8: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 (2:1)
in Toluol bei -90°C

1,18 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (1,804 mmol) wurden in 100 ml Toluol größtenteils gelöst und zu dem blauen Gemisch eine Lösung von 0,107 g SOCl_2 (0,896 mmol; 0,065 ml) in 30 ml Toluol langsam zugetropft, wobei sofort eine leicht grünliche Verfärbung sichtbar wurde, die jedoch nach dem zweiten Reaktionsdrittel wieder verschwand. Durch Aufarbeiten bei ca. -25°C (Abfritten des hellen, blauen Niederschlages) wurden 0,52 g hellgraublaues $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_2 \cdot 1,4 \text{ PPh}_3]$ gewonnen. (Ausbeute: 94,6 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$)

gef.: C 43,16 H 3,30 Cl 28,88 Ni 19,45

ber.: C 42,57 H 2,98 Cl 29,09 Ni 19,27

Aus dem smaragdgrünen, beim Erwärmen violettrot werdenden Filtrat konnten durch Einengen und fraktionierte Fällung mit Pentan 0,10 g eines hellgrünen Feststoffes (Gemisch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, Ph_3PO und Ph_3PS) und 0,62 g leicht grünliches, annähernd äquimolares $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$ -Gemisch (ca. 100 % des eingesetzten "SO") erhalten werden.

Versuch 9: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 in Benzol
bei RT (2:1)

2,74 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (4,19 mmol) wurden in 120 ml Benzol größtenteils gelöst und dazu eine Lösung von 0,25 g SOCl_2 (2,1 mmol; 0,152 ml) in 30 ml Benzol bei Raumtemperatur langsam zugetropft.

Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei immer intensiver grün, wobei auch ein grüner Niederschlag gebildet wurde. Die größte Farbintensität war bei annähernd halbem Umsatz erreicht, um von da ab wieder schwächer zu werden. Nach beendeter Reaktion (Dauer ca. zwei Stunden) wurde der helle Niederschlag abgefrittet, mit Benzol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet:

1,33 g hellblaues $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,8 \text{ PPh}_3]$ (79,2 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$)

Versuch 11: Darstell. von $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_5]$ aus NiCl_2
und Ph_3PCl_2 in CH_2Cl_2

Durch Rückflußkochen eines Gemisches aus wasserfreiem NiCl_2 und in CH_2Cl_2 gelöstem Ph_3PCl_2 (je ca. 30 mmol in 100 ml CH_2Cl_2) entsteht nach ca. einer Stunde eine blaue Lösung (neben viel unumgesetzten NiCl_2), aus der sich nach Einengen und Versetzen mit Pentan neben einem fast farblosen Niederschlag (Ph_3PCl_2) ein blaues, zähes Oel erhalten ließ.

Nach Herauslösen des Ph_3PCl_2 durch warmes Benzol und Umkristallisieren des blauen Oels aus THF/Pentan konnte hellblaues, feinkristallines $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Ni}_2\text{Cl}_5]$ isoliert werden.

gef.: Cl 35,93

ber.: Cl 35,91

Versuch 12: Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$ mit SOCl_2 (1:1)
in Toluol

0,91 g $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$ (0,718 mmol) wurden in 20 ml Toluol teilweise gelöst und zu der dunkelroten Suspension bei -90°C eine Lösung von 0,086 g SOCl_2 (0,719 mmol; 0,052 ml) in 50 ml Toluol langsam zugetropft. Unter Gasentwicklung verfärbte sich das Reaktionsgemisch nach rot-schwarz. Der in Toluol schwerlösliche, dunkelrote Niederschlag ergab 0,22 g rosa gefärbtes $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{NiCl}_2]_2(\text{SO})$ (ca. 71 %, bezogen auf SOCl_2)

gef.: C 49,52 H 7,59 Cl 16,4 S 3,53

ber.: C 49,81 H 7,66 Cl 16,34 S 3,69

Aus dem violetten Filtrat wurden 0,13 g hell-rötlichviolett ($(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$) isoliert (13,1 %, bezogen auf Ni-Komplex)

gef.: Cl 11,5

ber.: Cl 10,27

Aus dem Filtrat entstanden 0,25 g eines heterogenen Rückstandes, in dem Cy_3PS vorherrschend war.

Versuch 13: Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$ mit SOCl_2
in Toluol bei Raumtemperatur

Wurde bei Raumtemperatur zu einer vorgelegten Toluol-
lösung des Ni-N₂-Komplexes solange eine verdünnte Lösung
von SOCl_2 in Toluol zugesetzt bis die Gasentwicklung be-
endet war, so erhielt man als Hauptprodukt reines
 $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$:

gef.:	C 61,74	H 9,64	Cl 10,1
ber.:	C 62,62	H 9,64	Cl 10,27

Versuch 14: Reaktion von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 (2:1)

0,823 g $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (1,192 mMol) wurden in 50 ml Toluol
aufgenommen und unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung
von 0,071 g SOCl_2 (0,595 mMol; 0,043 ml) in 20 ml Toluol
versetzt.

Erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbte sich
das weinrote Reaktionsgemisch innerhalb von zwei Stunden
blauviolett bis dunkelblau. Der entstandene, blauviolette
Niederschlag ergab 0,240 g eines hellvioletten (flieder-
farbenen) Feststoffes an $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{NiCl}_2]_2$

gef.:	C 53,40	H 8,33	Cl 17,0	(49,1 %, bezogen
ber.:	C 52,73	H 8,11	Cl 17,29	auf $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$)

Nach dem Einengen des dunkelblauen Filtrats und Versetzen
mit PÄ entstand ein öliges, dunkelblaues Produkt, das nach
eintägigem Rühren in einen lockeren, hellblauen Nieder-
schlag übergegangen war.

0,435 g blaues $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (ca. 50 %, bezogen auf $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$)

gef.:	C 58,68	H 8,75	Cl 15,8
ber.:	C 59,56	H 9,16	Cl 14,65

Aus dem hellvioletten Filtrat wurden 0,320 g eines $\text{Cy}_3\text{PO}/$
 Cy_3PS -Gemisches (ca. 40-50 % des einges. SO) isoliert.

Versuch 15: Reaktion von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit SOCl_2 (1:1)

0,738 g $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (1,07 mMol), gelöst in 120 ml Toluol wurden mit einer Lösung von 0,127 g SOCl_2 (1,07 mMol; 0,077 ml) in 50 ml Toluol langsam bei Raumtemperatur umgesetzt. Es entstand eine hellblaue Lösung, aus der sich ein heller Niederschlag ausgeschieden hatte. Dieser ergab 0,154 g eines nicht identifizierbaren Feststoffes.

gef.: C 29,32 H 4,76 Cl 33,7

Daneben wurde aus der Lösung ein hellblauer Feststoff isoliert, der nach Umkristallisieren aus Toluol 0,3 g $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ lieferte (40,7 %, bezogen auf $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$).

gef.: C 58,94 H 9,24 Cl 14,8

ber.: C 59,56 H 9,16 Cl 14,65

Neben einem grünblauen, ebenfalls nicht identifizierbaren Reaktionsprodukt wurden 0,32 g eines hellgrünen, festen Reaktionsrückstandes erhalten, in welchem sich Cy_3PO als Hauptbestandteil IR-spektroskopisch zu erkennen gab. Demnach waren etwa 50 % des Cy_3P zu Cy_3PO oxidiert worden.

Versuch 16: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 (1:1)

1,567 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ (2,01 mMol) wurden in 100 ml Benzol zum größten Teil gelöst und dazu bei Raumtemperatur 0,239 g SOCl_2 (2,04 mMol; 0,145 ml) in 40 ml Benzol langsam zugetropft. Die zunächst gelbe Farbe des Reaktionsgemisches schlug sofort nach grün um. Nach Zugabe von 20-30 ml der SOCl_2 -Lösung war die maximale Farbtiefe, ein dunkles Grün, erreicht, um bei weiterem Zutropfen wieder schwächer zu werden.

Nach beendeter Reaktion (Dauer etwa 20 min.) lag eine orangegelbe, klare Lösung vor, aus der nach Einengen auf ca. 80 ml und Petrolätherzugabe zwei Fraktionen eines hellgelben Feststoffes erhalten wurden:

1,224 hellgelbes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2 \cdot 1,5 \text{ C}_6\text{H}_6$

gef.: C 55,07 H 3,71 Cl 10,6

ber.: C 54,36 H 3,87 Cl 10,46

und

0,601 g hellgelbes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2 \cdot 1,2 \text{ C}_6\text{H}_6$

gef.: C 53,62 H 3,69 Cl 10,7

ber.: C 53,47 H 3,78 Cl 10,71

Die Ausbeute beträgt zusammen 88,9 % d. Theorie. Durch Digerieren mit Aether läßt sich das anhaftende Benzol entfernen, so daß die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2$ erhalten wird.

gef.: C 50,61 H 3,35 Cl 11,6 S 2,80 O 2,83

 C 50,69 H 3,39 Cl - S - O -

ber.: C 49,42 H 3,36 Cl 11,83 S 3,57 O 3,56

Versuch 17: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit überschüssigem SOCl_2

Etwa 200 mg $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ wurden in ca. 30 ml Benzol gelöst und mit 0,5 ml SOCl_2 in einem Guß versetzt. Aus der gelben Lösung konnte nach Versetzen mit 30 ml Petroläther gelbes, feinkristallines $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2 \cdot 0,5 \text{ C}_6\text{H}_6$ erhalten werden.

gef.: C 52,44 H 3,62 Cl 11,3

ber.: C 51,21 H 3,55 Cl 11,34

Versuch 18: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 (2:1) bei 0°C

1,021 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ (1,31 mmol) wurden in 70 ml Toluol bei 0°C gelöst und langsam eine Lösung von 0,078 g SOCl_2 (0,654 mmol; 0,047 ml) in 40 ml Toluol zugetropft.

Aus der tief-moosgrünen Lösung begann schon nach ca.

15-20 Min. ein heller Niederschlag auszufallen, dessen Menge sich nach Zusatz von 50 ml PÄ erheblich vergrößerte.

Es wurden 0,843 g eines helloliv gefärbten, Feststoffes isoliert, der nach dem Eluieren mit 2 x 20 ml Toluol in 0,642 g eines weißgrünen Produktgemisches der ungefähren Zusammensetzung $[2(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3 + (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO})\text{Cl}]$ überführt worden war.

gef. : C 52,14 H 3,74 Cl 9,7
ber. : C 52,68 H 3,59 Cl 9,81
(s.o.)

Aus dem grüngelben Filtrat der ersten Fällung schied sich beim Aufbewahren im Kühlschrank neben feinem, hellgelben Feststoff ein etwas weniger feinkristallines, grünes Produkt ab, das ebenfalls isoliert wurde.

Versuch 19: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 (2:1)
bei Raumtemperatur

1,034 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ (1,33 mmol) wurden in 50 ml Toluol vorgelegt und dazu eine Lösung von 0,079 g SOCl_2 (0,664 mmol; 0,048 ml) in 25 ml Toluol bei 20°C langsam zugegeben. Die entstandene, dunkelmoosgrüne Lösung war nach ca. 30 Minuten nur noch oliv-bräunlich, nach eintägigem Rühren wieder hellgrün gefärbt; daneben hatte sich ein ockergelber Niederschlag gebildet, dessen Menge sich nach Zugabe von 10 ml PÄ vergrößerte, wobei etwa 1-2 Stunden später auch viel hellgrüner Niederschlag ausfiel. Nach weiterem eintägigem Rühren konnte ein homogenisierter, hellgrüner, feinpulvriger Feststoff isoliert werden (0,771 g), der IR-spektroskopisch als Gemisch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ aufzufassen war. Aus dem intensiv gelben Filtrat wurde eine weitere Fraktion von 0,225 g hellocker-gelbem Feststoff erhalten, der nicht näher identifiziert werden konnte.

Durch Eluieren des hellgrünen Produktes ließ sich das grüne $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}$ praktisch vollständig herauswaschen und es blieben 0,241 g eines hellgelben Feststoffes zurück.

gef.: C 51,06 H 3,43 Cl 11,25

Versuch 20: Hydrolyse von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2$ in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$

Ca. 100 mg des SOCl -Komplexes wurden in wenigen ml THF , dem etwas Wasser zugesetzt war, gerührt. Der helle Niederschlag stellte nach dem Isolieren hellgelbes, IR-spektroskopisch reines $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3$ dar.

Versuch 21: Zersetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2$ in CH_2Cl_2

Beim Stehenlassen einer Lösung von ca. 100 mg SOCl -Komplex in wenigen ml CH_2Cl_2 schied sich innerhalb mehrerer Wochen ein gelber Niederschlag aus. Die überstehende Lösung verfärbte sich nach grünlich-braun. Der gelbe, feinpulvrige Feststoff enthielt als Hauptprodukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3$, daneben noch wenig $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{HCl}_2$, außerdem vermutlich noch CH_2Cl_2 .

gef.: C 50,48 H 3,39 Cl 13,0

ber.: C 52,21 H 3,55 Cl 12,50

für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3$

Das Filtrat hinterließ nach Einengen zur Trockene ein grau-grünes, feines Pulver, das vermutlich aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SCl})\text{Cl}_2$ bestand:

gef.: C 51,18 H 3,69 Cl 13,0

ber.: C 50,32 H 3,42 Cl 12,04

für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SCl})\text{Cl}_2$

Versuch 22: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit SOCl_2 und AlCl_3

Ca. 100 mg $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ wurden in 20 ml Benzol gelöst und wenig AlCl_3 (subl.) und ca. 0,2 ml SOCl_2 zugesetzt. Aus der bräunlichen Lösung fiel nach $\text{P}\ddot{\text{A}}$ -Zusatz ein heller Nieder-

schlag, der nach dem Isolieren als fast farbloses $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ vorlag.

gef.: C 42,66 H 3,31 Cl 18,1
ber.: C 43,04 H 2,93 Cl 20,60

Versuch 23: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2$ mit AlCl_3

Ca. 100 mg SOCl -Komplex wurden in 30 ml Toluol mit wenig AlCl_3 gerührt und zur Auflösung mit ca. 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Aus der filtrierte, bräunlich-orange gefärbten Lösung fiel auf P^{K} -Zusatz ein heller Niederschlag an gelblichem $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{SOCl})\text{Cl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ aus, dessen IR-Spektrum mit dem Produkt aus Versuch 22 identisch war.

Versuch 24: Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ mit $\text{SOCl}_2 \approx (1:1)$

0,748 g $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ (0,73 mmol) wurden in 100 ml Toluol durch Zugabe von 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von 0,072 g SOCl_2 (0,602 mmol; 0,044 ml) in 20 ml Toluol langsam bei 20°C zugetropft. Die anfangs intensiv orange Lösung wurde dabei graduell heller bis zu hellgelb, nachdem 11 ml der SOCl_2 -Lösung zugegeben waren. Aus der nach beendeter Reaktion immer noch hellgelb gefärbten Lösung begann nach wenigen Minuten ein hellorangefarbener Niederschlag auszufallen, der 0,334 g helloranges $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl} \cdot \text{SOCl}_2$ ergab (39,6 %, bezogen auf $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$).

Nach dem Umkristallisieren aus Toluol/ CH_2Cl_2 wurden folgende Analysenwerte erhalten:

gef.: C 54,40 H 4,22 Cl 12,4
ber.: C 54,08 H 4,19 Cl 12,28

Aus dem Filtrat der ersten Fällung wurden 0,374 g blaßgelbes $[(\text{TPE})_2\text{IrHCl}]\text{Cl}$ isoliert, (48,3 %, bezogen auf $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$), das nach Umkristallisieren aus Toluol/ CH_2Cl_2 folgende Analysen aufwies:

gef.: C 59,44 H 4,76 Cl 6,3
ber.: C 58,87 H 4,66 Cl 6,68

Versuch 25: Reaktion von $[(TPE)_2Ir]Cl$ mit $SOCl_2$ (2:1)

Eine Lösung von $[(TPE)_2Ir]Cl$ (ca. 100 mg) in 30 ml Toluol/ CH_2Cl_2 wurde tropfenweise mit soviel $SOCl_2$ -Lösung (Toluol) versetzt, bis die orange Färbung gerade verschwunden war. Aus der hellgelben Lösung ließen sich durch fraktioniertes Fällern hellgelbes, feinpulvrige $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$ und hellgelbes $[(TPE)_2IrHCl]Cl$ in annähernd gleichen Mengen (ca. 40-50 mg) isolieren.

ber. für $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$: C 57,02 H 4,42 Cl 9,71
gef.: C 54,19 H 3,70 Cl 10,8

Versuch 26: Reaktion von $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$ mit $SOCl_2$ (1:1)

0,573 g $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$ (0,52 mmol) wurden in 80 ml Toluol/ CH_2Cl_2 gelöst und mit 0,065 g $SOCl_2$ (0,54 mmol; 0,039 ml) versetzt. Nach etwa einstündigem Rühren, wobei die Lösung etwas heller geworden war, konnten 0,515 g hellgelbes $[(TPE)_2IrCl_2]Cl \cdot SOCl_2$ erhalten werden (85,3 %, bezogen auf $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$).

gef.: C 55,19 H 4,31 Cl 12,0
ber.: C 54,08 H 4,19 Cl 12,28

Versuch 27: Reaktion von $(Cy_3P)_2NiCl_2$ mit $Na_2S_2O_4$ und Cy_3P (1:1:1)

1,982 g $(Cy_3P)_2NiCl_2$ (2,87 mmol) und 0,81 g Cy_3P (2,9 mmol) wurden in 120 ml THF zusammen mit 0,5 g $Na_2S_2O_4$ (2,9 mmol) unter Rückfluß gekocht. Als nach drei Tagen keine äußerliche Veränderung feststellbar war, wurde die Reaktion abgebrochen. Beim Aufarbeiten konnte unverändertes $(Cy_3P)_2NiCl_2$ zurückgewonnen werden (IR-spektroskopisch identifiziert).

Versuch 28: Reaktion von $(Ph_3P)_2NiCl_2$ mit $Na_2S_2O_4$ und Ph_3P (1:2:1)

0,639 g $(Ph_3P)_2NiCl_2$ (0,98 mmol), 0,256 g Ph_3P (0,98 mmol)

und 0,34 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1,95 mMol) wurden in 100 ml THF aufgenommen, wobei neben ungelöstem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eine rötliche Lösung entstand. Diese färbte sich bei 20°C innerhalb von 10-15 Min. langsam gelborange, wobei sich ein orangegelber Niederschlag bildete. Nach zweistündigem Sieden unter Rückfluß wurde der unveränderte Niederschlag abgefrittet: 0,424 g heterogener, farblos/orangegelber Feststoff.

Beim Versuch, die anorganischen Salze mit H_2O herauszulösen, ging der gesamte Feststoff mit grünbrauner Farbe in Lösung, die nach H_2S roch und in der sich rasch ein schwarzer Niederschlag (vermutlich NiS) bildete.

Aus dem bräunlich-roten THF-Filtrat konnten in drei Fraktionen insgesamt 0,165 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (25,8 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$) zurückgewonnen werden.

Zusätzlich wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus THF/Aether 0,021 g hell-türkis-blau gefärbtes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)\text{H}$ IR-spektroskopisch identifiziert (ca. 3 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$).

Versuch 29: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und PPh_3 (1:3:2)

1,74 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (2,66 mMol), 1,39 g PPh_3 (5,32 mMol) und 1,4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (8 mMol) wurden zuerst in 100 ml wasserfreiem THF bei 20°C gerührt. Anschließend setzte man 10 ml H_2O zu. Das rötliche Reaktionsgemisch färbte sich daraufhin sehr schnell dunkler und innerhalb von 15 Minuten entstand ein schwarzer Niederschlag. Die überstehende Lösung war praktisch farblos.

Es wurden 0,37 g eines grau-schwarzen Feststoffes erhalten, der nach Aufschluß in Königswasser mit BaCl_2 0,325 g BaSO_4 lieferte, d.h. 1,39 mMol Schwefel enthielt (ca. 50 % der $[\text{Ni}]$ -Molzahl).

Versuch 30: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1:2)

1,009 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ (1,553 mmol) wurden in Dimethoxyäthan gelöst und der schwarzblauen Lösung 0,53 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (3,04 mmol) zugesetzt. Nachdem während einer Stunde keine Reaktion zu beobachten war, wurde mit 20 ml H_2O versetzt und kurzfristig leicht erwärmt. Nun begann sich am Kolbenrand ein dunkelvioletter Niederschlag abzuscheiden, dessen Menge sich nach weiterer Zugabe von wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und eintägigem Rühren vergrößerte. Der sehr fein verteilte Niederschlag ergab 0,169 g eines hellvioletten Feststoffes, dessen Zusammensetzung als $\text{Na}[(\text{SO}_3)\text{Ni}(\text{SONO})]$ vermutet wird, abgeleitet aus einer IR-spektroskopischen Diskussion.

Es gelang noch nicht, das Produkt durch Umkristallisation zu reinigen (von anwesenden anderen Salzen). Obwohl in H_2O leicht löslich, konnte es jedoch durch (auf verschiedene Weise schon durchgeführte) Zugabe von MeOH nicht kristallin, sondern immer nur grobkolloidal erhalten werden. Aus dem dunkelblauen Filtrat ließen sich 0,124 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ (12,3 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$) und 0,415 g farblosen Feststoff (hauptsächlich abgespaltenes Ph_3P und wenig Ph_3PS , ca. 56 % des gesamten PPh_3) isolieren.

Versuch 31: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit überschüssigem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in THF

1,416 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (2,02 mmol) und 5,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (30 mmol) wurden in 130 ml wasserfreiem THF aufgenommen und das gelbe Reaktionsgemisch drei Tage unter Rückfluß gekocht. Dabei hatte es sich intensiv braun gefärbt.

Vom unumgesetzten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ wurde noch warm abgefrittet. Aus dem undurchsichtig braunen Filtrat kristallisierten beim Abkühlen 0,6 g bräunlich-gelbes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (42,4 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$) (Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich).

Eine Nachfällung ergab 0,388 g eines rotbraunen Feststoffes, der ein Gemisch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$ darstellte (IR-spektroskop.: ca. 2:3). Beim Extrahieren mit THF (ca. 30 ml) blieb ein schwerer lösliches rotbraunes Produkt zurück, aus dem sich nach zweimaligem Umkristallisieren 20 mg rotbraunes bis dunkelrotes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2 \cdot \text{SO}_2]$ isolieren ließen (ca. 1-2 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$).

gef.: C 55,91 H 4,15

ber.: C 56,45 H 3,95

Aus dem rotbraunen Eluat konnten 0,23 g rotbraunes, nicht ganz sauberes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$ erhalten werden.

ber. für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$: C 67,75 H 4,74 Cl -

ber. für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SO}_2)$: C 62,21 H 4,35 Cl -

gef. : C 62,09 H 4,47 Cl 0,0

Möglicherweise handelt es sich hier auch um das Ph_3P -ärmere Produkt.

Versuch 32: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
(großer Ueberschuß) in Aceton/ H_2O

1,415 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (2,0 mmol) und 3,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (20 mmol) wurden zuerst in 150 ml Aceton etwa 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich das gelbe Reaktionsgemisch nur geringfügig veränderte. Nach Zugabe von 15 ml H_2O färbte sich die Lösung innerhalb von einstündigem Sieden undurchsichtig schwarzbraun, und roch deutlich nach H_2S .

Vom Ungelösten ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + ca. 200 mg schwarzes Produkt) wurde abgefrittet, das Filtrat zur Trockene eingengt und mit 150 ml Benzol der zurückbleibende, dunkle Rückstand nahezu vollständig gelöst.

Nach Einengen und Versetzen mit 60 ml Petroläther konnten daraus folgende Feststofffraktionen (Substanzgemische) erhalten werden:

1. Fraktion: 0,404 g hellbrauner Feststoff (kein $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, keine (S-O)-Banden im IR)
2. Fraktion: 0,162 g olivbrauner Feststoff (SO_2 -haltig)
3. Fraktion: 0,709 g hellbrauner Rückstand, der neben wenig $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$ im wesentlichen aus Ph_3P bestand (ca. 67 % der einges. Ph_3P -Liganden).

Durch eine Reihe von Umkristallisierungsoperationen aus Benzol/PÄ konnten die Fraktionen 1 und 2 in zahlreiche Feststoff-Fraktionen weiter zerlegt werden, die neben nicht identifizierbaren Gemischen folgende Komponenten in angereicherter Form ergaben:

ca. 0,2 g hellbraunes $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdCl}]_n$

gef.: a) C 54,93 H 4,04

b) C 52,25 H 3,44

ber.: C 53,50 H 3,74

ca. 20 mg schwarzgrünes $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{SO}_2)]_n$

gef.: C 53,73 H 3,79 Cl 0,0

ber.: C 49,96 H 3,50 Cl -

ca. 20 mg hellgelbes $[(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{Pd}]_x$ ($n = 2$ bis 3), dessen IR-Spektrum mit $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ nahezu identisch war.

gef.: C 69,19 H 4,72

ber. ($n=2$) C 68,53 H 4,79

($n=3$) C 72,61 H 5,08

Versuch 33: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und PPh_3 (1:10:2)

1,407 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (2 mmol), 3,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (20 mmol) und 1,07 g Ph_3P (4 mmol) wurden in 100 ml Dimethoxyäthan bis fast zum Sieden erhitzt: keine sichtbare Reaktion des gelben Gemisches.

Daraufhin wurden ca. 30 ml H₂O zugesetzt, wodurch sich das Reaktionsgemisch unter weiterem Erhitzen innerhalb 30 Minuten nach dunkelpurpur verfärbte. Nach Einengen zur Trockene und Eluieren mit 150 ml Benzol blieb ein unlöslicher hellpurpur gefärbter Rückstand, der durch Waschen mit H₂O von den anorganischen Salzen befreit wurde: 0,190 g purpurfarbener Feststoff, dessen Zusammensetzung etwa $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}_2]_n$ entspricht:

gef.:	C 50,80	H 3,52	Cl 0,0
ber. für $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}_2]_n$:	C 45,51	H 3,18	Cl -
für $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}]_n$:	C 58,64	H 4,10	Cl -

Aus dem rotbraunen Benzol-Eluat wurden 0,58 g purpurrotes $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ erhalten (30,3 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$).

gef.:	C 66,41	H 4,41	Cl 0,0
ber.:	C 67,75	H 4,74	Cl -

Durch weiteres, fraktioniertes Ausfällen mit PÄ und Umkristallisieren konnten folgende Produkte abgetrennt werden:

0,16 g verunreinigtes, braungrünes $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{SO}_2)]_n$, dessen IR-Spektrum mit dem Produkt aus Versuch 32 im wesentlichen identisch war:

gef.:	C 54,73	H 3,60
ber.:	C 49,96	H 3,50

Insgesamt ca. 1,5 g Ph_3PO (IR-spektroskop. identifiziert) (ca. 65 % des gesamt. PPh_3).

Versuch 34: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1:3) in DMA/H₂O

2,534 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (3,6 mMol) und 1,88 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (10,8 mMol) wurden in 120 ml DMA/H₂O (4:1) gerührt. Innerhalb einer Stunde hatte sich das Reaktionsgemisch rotbraun verfärbt

und veränderte auch nach 36-stündiger Reaktionszeit seine Farbe nicht mehr. Mit Hilfe der schon in Versuch 33 beschriebenen Methode der Aufarbeitung ließen sich folgende Reaktionsprodukte abtrennen:

0,142 g purpurfarbenes, unlösliches $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}_2]_n$, dessen IR-Spektrum mit dem Produkt aus Versuch 33 deckungsgleich war.

gef.: C 46,71	H 3,50	Cl 0,0
ber.: C 45,51	H 3,18	Cl -

0,763 g rotbraunes $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ (22,1 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$) das IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

ca. 10 mg schwarzgrünes $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{SO}_2)]$, durch IR-Vergleich identifiziert.

0,50 g hellbrauner Feststoff, der praktisch ausschließlich aus Ph_3PS (daneben wenig Ph_3PO) bestand) (ca. 47 % des gesamten Ph_3P).

Versuch 35: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und $(\text{Ph}_3\text{P} \text{ (1:2:2)})$

2,751 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (3,92 mMol), 1,39 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (8 mMol) und 2,10 g PPh_3 (8 mMol) wurden bei Raumtemperatur in 130 ml $\text{DMA}/\text{H}_2\text{O}$ gerührt. Nach etwa 8 Stunden lag eine Suspension eines feinkristallinen, glänzenden purpur-rot-violetten Niederschlags neben einer fast farblosen Lösung vor.

Aus dem Niederschlag, 4,02 g, konnte durch Benzolextraktion neben einem fast farblosen, unlöslichen Rückstand, 0,26 g, der nur aus Na-Salzen bestand, eine tief rotbraune Lösung erhalten werden, aus der durch Einengen und fraktionierte Fällung mit $\text{P}\ddot{\text{A}}$ folgende Produkte isoliert wurden:

2,633 g purpurrotes $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$ (70,2 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$).

gef.: C 67,33	H 4,30	Cl 0,0	S 3,08
ber.: C 67,75	H 4,74	Cl -	S 3,35

Molgewicht (kryoskop. in Benzol; keine vollständige Auflösung)

gef.: 1498 ber.: 957,35

0,3 orangefarbenes, in feinen Nadeln kristallisierendes $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, das durch Waschen mit wenig Benzol von beigemischten purpurgefärbten Verunreinigungen befreit wurde (ca. 10 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{PdCl}_2$).

gef.: C 68,25	H 4,62	Cl 0,0	S 3,19
ber.: C 68,77	H 4,86	Cl -	S 3,22

Molgewicht (kryoskopisch in Benzol):

gef.: 2076 ber.: 1992,81

Aus der fast farblosen Reaktionslösung konnten noch 0,715 g $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$ -(1:1)-Gemisch (31,2 % des zugesetzten Ph_3P) und 0,30 g Ph_3P (15,5 % des zugesetzten Ph_3P) erhalten werden.

Die Identifizierung dieser Produkte erfolgte durch IR-Spektrenvergleich.

Versuch 36: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit Schwefel (1:6)

17,98 g $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ (17,29 mmol) wurden in 400 ml Benzol teilweise gelöst und unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 3,32 g Schwefel (103,5 mmol) in 200 ml Benzol versetzt.

Aus dem nach 90 Minuten entstandenen tiefdunkelbraunen Reaktionsgemisch wurde nach Einengen und Umsetzen mit 250 ml Pentan ein schwarz-brauner Feststoff erhalten, der sich durch Benzolextraktion in eine in Benzol sehr schwerlösliche Fraktion I und eine lösliche Fraktion II auftrennen ließ:

I 2,93 g schwarzbraunes $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_3 \cdot \text{PdS}]_n$
 (56,2 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$)

gef.: C 36,34	H 2,87
ber.: C 35,83	H 2,51

II 2,48 g dunkelbraunes [$2(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2 \cdot \text{PdS}$]
(40,3 %, bezogen auf $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$)

gef.: C 40,13 H 2,84

ber.: C 40,48 H 2,83

Im Filtrat konnte nur noch Ph_3PS nachgewiesen werden (IR).

Versuch 37: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ mit Schwefel (1:4,5)

7,62 g $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ (6,594 mmol) wurden in 100 ml Benzol größtenteils aufgelöst und zur eisgekühlten Lösung insgesamt 0,96 g Schwefel (29,94 mmol) in kleinen Portionen zugesetzt. Nach weiterem, dreistündigen Rühren wurde die schwarzbraune Lösung langsam mit 100 ml Pentan versetzt und 2,32 g eines dunkelbraunen Niederschlages isoliert. Aus der Nachfällung, die 5,42 g hellbraunen Feststoff ergab, konnte durch Pentan-Heißextraktion Ph_3PS abgetrennt werden.

Der ungelöste, dunkelbraune Feststoff wurde zusammen mit der ersten Fraktion aus Benzol/Pentan umkristallisiert:

2,80 g dunkelbraunes [$(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2$] $_2$ (98,1 %, bez. auf $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$)

gef.: C 48,44 H 3,55 S 13,17

ber.: C 49,95 H 3,49 S 14,82

Molgewicht (kryoskopisch aus Dioxan)

[$(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2$] $_2 \cdot \text{Dioxan}$

ber.: 953,75 gef.: 1136

Aus dem Eluat wurden 3,6 g Ph_3PS (46,4 % d. einges. PPh_3) erhalten.

Versuch 38: Zersetzung von [$(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2$] $_2$ in Benzol

Ca. 50 mg [$(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2$] $_2$ wurden in 10 ml Benzol, dem eine Spatelspitze HgO zugefügt war, gerührt. Nach drei Tagen

war die anfangs braune Lösung entfärbt, während das HgO braun geworden war. In der farblosen Lösung konnte Ph₃PS nachgewiesen werden (IR).

Versuch 39: Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ mit HgO in Dioxan
0,70 g $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ (0,81 mmol) wurden in 70 ml Dioxan gelöst und nach Zugabe von ca. 1 g HgO drei Tage gerührt.

Aus der filtrierten, dunkelbraunen Lösung konnten durch Zusetzen von Pentan (40 ml) 0,33 g braunes $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2] \cdot \text{Dioxan}$ (42,8 %, bezogen auf $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$) isoliert werden.

gef.: C 49,64	H 3,73	S 13,0
ber.: C 50,37	H 4,02	S 13,45

Molgewicht (kryoskopisch in Dioxan)

gef.: 1136	ber. 953,75
------------	-------------

Aus dem Filtrat konnten 0,09 g desselben Produktes (11 %), und nach dem Einengen zur Trockene ein Gemisch aus Ph₃PS und einer organischen Carbonylverbindung (ν_{CO} : 1730 cm⁻¹) erhalten werden, die sich nicht trennen ließen.

Versuch 40: $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$ und Dioxan

Ca. 0,7 g Pd-Komplexe wurden in 50 ml Dioxan gelöst und acht Wochen lang bei Raumtemperatur gerührt. Neben wenig unlöslichem, dunklem Niederschlag konnten $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2] \cdot \text{Dioxan}$, Ph₃PS, aber keine Carbonylverbindung beobachtet werden.

Versuch 41: Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit gasförm. O₂
bei 20°C

Ca. 100 mg Ir-S₂-Komplex wurden in 20 ml Toluol suspendiert und 18 Stunden lang reiner Sauerstoff übergeleitet. Nach dem Abfritzen lag unveränderter Ausgangskomplex vor.

Versuch 42: Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ und
 $[(\text{TPE})_2\text{IrO}_2]\text{Cl}$ (1:1)

0,456 g Ir-O₂-Komplex (0,432 mMol) und 0,470 g Ir-S₂-Komplex (0,432 mMol) wurden in 80 ml Toluol und 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch fraktioniertes Einengen (Entfernen von CH₂Cl₂) wurden zwei Fraktionen erhalten, die zweite durch Petrolätherzusatz:

0,583 g bräunlich oranger Feststoff, der neben wenig O₂-Komplex hauptsächlich aus S₂-Komplex bestand

0,195 g hellbräunlicher Ir-O₂-Komplex.

Im Filtrat konnte neben weiterem O₂-Komplex TPE-Bis-oxid IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Durchführung des Versuchs in Aceton/Wasser (3:1) in der Siedehitze erbrachte das gleiche Ergebnis.

Versuch 43: Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{IrO}_2]\text{Cl}$ mit Schwefel (1:2)

0,375 g Ir-O₂-Komplex (0,355 mMol) und 0,023 g Schwefel (0,71 mMol) wurden in 70 ml Toluol und 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die gelbe Lösung einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Neben unverändertem Ir-O₂-Komplex konnte lediglich wenig TPE-Bis-oxid IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Versuch 44: Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ mit NaJO₄ (1:2)
in CH₂Cl₂

0,186 g Ir-S₂-Komplex (0,173 mMol) wurden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und die orangefarbene Lösung nach Zusatz von 0,079 g NaJO₄ (0,346 mMol) zuerst einige Stunden bei Raumtemperatur dann zwei Stunden unter Rückflußkochen gerührt. Nach Abfritten des ungelösten NaJO₄ konnte aus der Lösung unveränderter Ir-S₂-Komplex wiedergewonnen werden (enthält wenig CH₂Cl₂).

$[(TPE)_2IrS_2]Cl$:

ber.: C 57,37 H 4,44 Cl 3,26

gef.: C 57,04 H 4,41 Cl 4,3

Versuch 45: Reaktion von $[(TPE)_2IrS_2]Cl$ mit $NaJO_4$ (1:2)
in Aceton/ H_2O

0,323 g $Ir-S_2$ -Komplex (0,297 mMol) und 0,129 g $NaJO_4$ (0,60 mMol) wurden in 50 ml Aceton durch Zusatz von 10 ml H_2O gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von 24 Stunden hatte sich die Farbe der Lösung unter Bildung eines farblosen Niederschlages von orangerot nach gelb verändert. Der Niederschlag wurde abgefrittet:

0,055 g eines farblosen, nicht identifizierbaren Produktes.

Das goldgelbe Filtrat wurde bis zum Verbleiben einer wäßrigen Suspension eingeeengt, mit 50 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt und nach Abtrennen der bräunlich-gelben CH_2Cl_2 -Phase und Einengen auf 30 ml mit 50 ml Toluol versetzt. Es entstanden 0,308 g ockergelben Niederschlages der IR-spektroskopisch als Gemisch der Perjodate von $[(TPE)_2IrS_2O]^{\oplus}$ und $[(TPE)_2Ir(SO)_2]^{\oplus}$ interpretiert wurde. (Vermutlich lagen auch ein Teil der Anionen als $Cl^{\ominus}$ vor).

gef.: C 50,42 H 3,77

ber. für $[(TPE)_2IrS_2O](JO_4)$: C 49,57 H 3,84

$[(TPE)_2Ir(SO)_2](JO_4)$ C 48,95 H 3,79

Versuche zur Trennung des Gemisches waren nicht erfolgreich. Beim Stehenlassen einer CH_2Cl_2 -Lösung schieden sich binnen 24 Stunden gelbe Kristalle eines Zersetzungsproduktes von noch nicht geklärter Zusammensetzung ab.

Versuch 46: Reaktion von $[(TPE)_2IrS_2]Cl$ mit $NaJO_4$ in
Anwesenheit von $BaCl_2$

Die Reaktion kann sowohl in Aceton/ H_2O als auch in Methanol durchgeführt werden.

a) Durchführung in Aceton/H₂O (ca. 2:1 bis 3:1)

1,068 g [(TPE)₂IrS₂]Cl (0,981 mMol), 0,428 g NaJO₄ (2,00 mMol) und 0,420 g (≈ 2 mMol) BaCl₂ wurden in ca. 120 ml Aceton durch Zusatz von ca. 50 ml H₂O gelöst und bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre gerührt.

Die anfangs klare, rote Lösung trübte sich rasch unter Bildung eines hellen Niederschlags, dessen Menge sich während der Reaktionsdauer vergrößerte. Nach ca. 40 Stunden war das Reaktionsgemisch von hellgelber Farbe, resultierend aus einem weißen, feinen Niederschlag und überstehender, klarer, bräunlich-gelber Lösung.

Der abgefrittete, helle Niederschlag, nach dem Trocknen farblose Feststoff, (0,55 g), bestand im wesentlichen aus Ba(JO₃)₂. Das klare Filtrat wurde auf ca. 20-30 ml eingengt, wobei viel hellgelber Niederschlag erschien, sodann unter N₂ mit 50 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die abgetrennte bräunlichgelbe CH₂Cl₂-Phase wurde mit ca. 100 ml Toluol versetzt und bis zum Erscheinen eines gelben Niederschlages im Vakuum eingengt. Nach dem Abfritten, Waschen mit je 20 ml Toluol und Petroläther (Kp. 40-60°) und Trocknen im Vakuum wurden 0,787 g [(TPE)₂Ir(SO)₂]Cl in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: bezogen auf eingesetztes [(TPE)₂IrS₂]Cl 71,6 %.

Aus dem Filtrat konnten noch 0,254 g eines gelben Produkts isoliert werden, welches nur eine ν_{SO}-Absorption aufwies und daher möglicherweise S₂O-Komplex darstellte.

b) Durchführung in Methanol (nicht wasserfrei)

0,657 g [(TPE)₂IrS₂]Cl (0,604 mMol), 0,259 g NaJO₄ (1,208 mMol) und 0,252 g BaCl₂ (1,208 mMol) wurden in ca. 100 ml Methanol zum größten Teil gelöst (das NaJO₄ war anfangs noch nicht gelöst). Anfangs wurde das rotorange Reaktionsgemisch unter Eiskühlung gerührt, wobei sich während der ersten zwei Stunden viel hellrosa gefärbter, feiner

Niederschlag gebildet hatte (vermutlich $[(TPE)_2IrS_2]JO_4$), der sich auch beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur nicht auflöste.

Nach ca. 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur hatte sich das Reaktionsgemisch nach hellgelb verfärbt (farbloser, feiner Niederschlag mit überstehender, klarer, gelber Lösung). Nach dem Einengen zur Trockene wurde der hellgelbe feste Rückstand mit ca. 70 ml CH_2Cl_2 eluiert. Die Menge des nach dem Abfritten der CH_2Cl_2 -Lösung erhaltenen, leicht gelblichen, ungelösten Feststoffs (Gemisch aus $Ba(JO_3)_2$, $NaCl$, $BaCl_2$) betrug 0,480 g.

Nach dem Aufarbeiten der bräunlich-gelben CH_2Cl_2 -Lösung wie unter a) konnten 0,501 g $[(TPE)_2Ir(SO_4)_2]Cl$ in Form eines zitronengelben, schon sehr sauberen Pulvers erhalten werden. Die Ausbeute (bezogen auf eingesetztes $[(TPE)_2IrS_2]Cl$) betrug 74,0 % der Theorie.

$[(TPE)_2Ir(SO_4)_2]Cl$ kann in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, reproduzierbar und reversibel in zwei isomeren Formen erhalten werden.

Isoliert man aus Toluol/ CH_2Cl_2 mittels der in a) und b) angewendeten Methode, so erhält man ein gelbes Produkt, das im IR-Spektrum zwei starke ν_{SO} -Absorptionen zeigt, und zwar bei 1037 cm^{-1} und 1026 cm^{-1} ("Zweibandenprodukt").

Isoliert man dagegen mit der gleichen Methode aus Toluol/Methanol, so erhält man ein gelbes Produkt, das im IR nur eine sehr starke, scharfe Absorption bei 1045 cm^{-1} aufweist ("Einbandenprodukt").

Beide Isomere besitzen die Zusammensetzung $[(TPE)_2Ir(SO_4)_2]Cl$ wie aus den analytischen Daten hervorgeht:

	C	H	Cl	S	O	Ir	P
berechnet für $[(TPE)_2Ir(SO_4)_2]Cl$	55,73,	4,32	3,16,	5,72,	2,85,	17,15	11,05,
gefunden "Einbandenprod."	55,96	4,49	3,10	5,90	2,56		
gefunden "Zweibandenprod."	55,90	4,42	3,04	5,70	2,61	16,99	10,85

Versuch 47: Darstellung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2][\text{JO}_4]$

0,425 g $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ (0,37 mMol) wurden in 70 ml CH_3OH gelöst und zu der orangeroten Lösung eine Lösung von 0,08 g NaJO_4 (0,37 mMol) zugetropft. Der (schon bei 2/3 der zugesetzten NaJO_4 -Lösung) sich bildende, hellrosa, glänzende Niederschlag ergab 0,39 g rosa gefärbtes $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2][\text{JO}_4]$ (84,7 %, bezogen auf $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$)

gef.: C 49,44 H 3,56

ber.: C 50,20 H 3,89

Das anfangs fast farblose Filtrat färbte sich während des sofort nach der Fällung vorgenommenen Abfrittens (ca. 15 Min.) deutlich gelb.

Versuch 48: Kristallzüchtung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]\text{Cl}$

Ca. 0,5 g $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$ ("Einbandenprodukt") wurden bei 45 °C in 30 ml Toluol durch tropfenweise Methanolzugabe fast vollständig gelöst und der Kolben mit der filtrierte, gelben Lösung in einem größeren, gut abgedeckten Dewar (ca. 5 l), der mit 45°C warmem Wasser gefüllt war, deponiert und das System langsam auf Raumtemperatur und dann im Kühlraum auf ca. 5°C abgekühlt.

Bei einer Badtemperatur von 32°C (nach drei Tagen) erschienen die ersten Kristalle, wobei sie während des Abkühlungsprozesses an Größe und Anzahl zunahmen. Nach ca. drei Wochen wurden die gelben Kristalle durch Dekantieren, Waschen mit Toluol und Trocknen im N_2 -Strom isoliert. Von einem ausgewählten Exemplar wurde die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, von anderen Exemplaren ein IR-Spektrum aufgenommen und der Chlorgehalt bestimmt:

gef.: Cl 3,43

ber. $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]\text{Cl}$: Cl 3,16

Versuch 49: Darstellung von $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$

Das in Versuch 49 beschriebene $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2][\text{JO}_4]$ (ca. 0,38 g; 0,3 mMol) wurde in 30 ml Toluol suspendiert und die rosa Suspension ca. 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Dabei war keinerlei Reaktion festzustellen und das $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2][\text{JO}_4]$ wurde unverändert wiedergewonnen. Daraufhin wurde es in 50 ml CH_3OH suspendiert und nach Zusatz von ca. 1 ml H_2O bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden war aus der rosa Suspension eine leicht trübe, orangegelbe Lösung entstanden, der 0,10 g BaCl_2 (0,4 mMol), gelöst in 2 ml H_2O zugesetzt wurden. Es entstand ein heller Niederschlag von vermutlich $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$. Nach Einengen zur Trockene wurde mit 60 ml Toluol/10 ml CH_3OH eluiert. (Dies erwies sich als ungünstig, da hierbei keine quantitative Abtrennung der anorganischen Salze erreicht wurde wie beim ansonsten üblichen Eluieren mit CH_2Cl_2).

Aus dem orangegelben Toluol/MeOH-Eluat konnte durch Einengen 0,244 g tiefgelber Feststoff erhalten werden, der hauptsächlich aus dem S_2O -Komplex bestand (ca. 70 %, bezogen auf $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2](\text{JO}_4)$). Er wurde zweimal aus Toluol/ CH_3OH umkristallisiert:

$[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$, noch verunreinigt, vermutlich durch BaCl_2 , JO_3^- -Ionen

gef.: C 52,35	H 4,54	Cl 3,33	S 4,91	O 2,36
ber.: C 56,54	H 4,38	Cl 3,21	S 5,81	O 1,45

Nach Umkristallisieren aus Toluol/ CH_2Cl_2 :

gef.: C 54,70	H 4,11
ber.: C 56,54	H 4,38

Versuch 50: Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$ mit PPh_3 (1:4)

0,275 g $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$, "Einbandenprodukt", (0,245 mMol) und 0,257 g PPh_3 (0,98 mMol) wurden in 50 ml Toluol durch Zugabe von 5 ml n-Propanol gelöst und die gelbe Lösung ca. 30 Minuten lang unter Rückfluß gekocht, wobei sie sich intensiv orangerot verfärbte.

Durch Einengen auf etwa ein Drittel ihres Volumens und Zusetzen von 30 ml Toluol konnten 0,204 g orange gefärbtes $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ erhalten werden (81,3 %, bezogen auf $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$).

Das hellgelbe Filtrat hinterließ beim Einengen zur Trockene 0,31 g eines hellgelblichen Rückstandes, der hauptsächlich aus $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$ bestand (annähernd quantitative Bildung).

Die Produkte wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Versuch 51: Reaktion von $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$ mit PPh_3 (1:2)

0,411 g $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$, "Zweibandenprodukt", (0,367 mMol) und 0,193 g PPh_3 (0,734 mMol) wurden in 50 ml Toluol und 15 ml CH_2Cl_2 zuerst bei 20°C ca. 24 Stunden gerührt. Anschließend ausgefällter, gelber Feststoff erwies sich als noch unverändertes "Zweibandenprodukt". Darauf wurde das wieder vereinigte Reaktionsgemisch nach CH_2Cl_2 -Zusatz etwa eine Stunde unter Rückfluß gekocht und aus der ocker-gelb-orangefarbenen Lösung durch Einengen erneut ein gelber Niederschlag ausgefällt: 0,277 g intensiv gelbes $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$ (68,3 %, bezogen auf $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$), dessen IR-Spektrum (ν_{SO} : 1043 cm^{-1}) mit dem aus Toluol/ CH_2Cl_2 umkristallisierten S_2O -Komplex von Versuch 49 identisch war. Aus dem orangeroten Filtrat fiel beim weiteren Einengen $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ (ca. 50 mg).

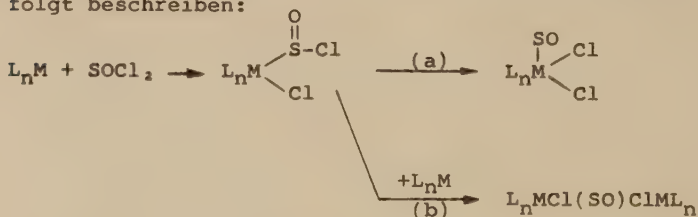
D Zusammenfassung und Ausblick

Die Chemie von Schwefelmonoxid, einem äußerst reaktiven und kurzlebigen Molekül, ist bisher noch wenig bekannt, da geeignete Stabilisierungsmöglichkeiten fehlten. Es war daher von Interesse, Versuche zur Stabilisierung von Schwefelmonoxid durchzuführen. Vorausgehende, qualitativ theoretische Ueberlegungen zeigen, daß die elektronischen Voraussetzungen des SO-Moleküls stabile Bindungen in Uebergangsmetallkomplexen ermöglichen sollten und somit die Stabilisierung von Schwefelmonoxid durch Komplexbildung als geeignete Methode erscheinen lassen.

In Anlehnung an Bildungsreaktionen des freien Schwefelmonoxids wurden drei verschiedene Reaktionstypen zur Darstellung von SO-Komplexen untersucht:

1. Reaktionen von SOCl_2 mit Uebergangsmetallkomplexen
2. Reaktionen des $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -Anions mit komplexen Uebergangsmetall-dihalogeniden
3. Partielle Oxidation von Uebergangsmetall-Schwefelkomplexen

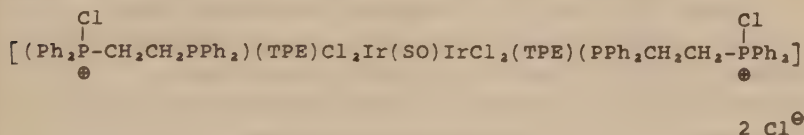
1. Die Reaktivität von SOCl_2 gegenüber niedervalenten Uebergangsmetallkomplexen läßt sich vereinfacht wie folgt beschreiben:



Bei Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$, $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ und $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$, $[(\text{TPE})_2\text{IrCl}_2]\text{Cl}$ mit SOCl_2 ist im ersten Reaktionsschritt die zweifache, intermolekulare oxidative Addition (b) deutlich bevorzugt. Die auf diese Weise entstandenen, primären Reaktionsprodukte gehen jedoch Folgereaktionen ein, die unter reduktiver

Eliminierung von R_3PCl_2 , SO oder R_3PO/R_3PS ablaufen, wobei sowohl SO-freie als auch SO-Liganden enthaltende Reaktionsprodukte gebildet werden: $[(Ph_3P)Ni(NO)Cl_2]_2$, $[Ph_3PCl] [NiCl_2 \cdot x NiCl_2 \cdot y PPh_3]$ ($x = 0, 1, 2, 3$; y ist variabel), $[(Cy_3P)NiCl_2]_2$, $[(Cy_3P)NiCl_2]_2(SO)$, $(Cy_3P)_2NiCl_2$.

$[(TPE)_2Ir]Cl$ reagiert mit $SOCl_2$ im Molverhältnis 2:1 unter Bildung von $[(TPE)_2IrHCl]Cl$ und $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$, während bei der 1:1-Reaktion der (SO)-verbrückte Komplex



gebildet wird, der sich aus einer Sekundärreaktion von $[(TPE)_2IrCl_2]Cl$ mit $SOCl_2$ ableitet.

Mit $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ findet oxidative Addition von $SOCl_2$ zu dem Chloro-thionyl-Komplex $(Ph_3P)_2Ir(CO)(SOCl)Cl_2$ statt, der als wertvolle Ausgangssubstanz zur Darstellung von Mono-SO-Ir-Komplexen angesehen werden kann. Erste Versuche zur $Cl^{\ominus}$ -Abstraktion durch $AlCl_3$ führten zu einem 1:1-Addukt, in dem $AlCl_3$ an den Sauerstoff der $SOCl$ -Gruppe koordiniert ist.

2. Die Radikalanionen, $\cdot SO_2^{\ominus}$, die durch Dissoziation von $S_2O_4^{2-}$ -Anionen entstehen, reagieren mit Phosphin-Chloro-Komplexen unter reduktiver Substitution. Bei der Reaktion mit $(Cy_3P)_2NiCl_2$ läßt sich kein Anionenaustausch feststellen, während $(Ph_3P)_2NiCl_2$ in protischem Milieu unter völliger Zersetzung zu Ni und NiS abreagiert. Eine Ph_3P -Abspaltung tritt ebenfalls mit $(Ph_3P)_2Ni(NO)Cl$ ein, wobei jedoch vermutlich das Anion $[(ON)(OS)Ni(SO_2)]^{\ominus}$ gebildet wird.

Der Reaktionsverlauf mit $(Ph_3P)_2PdCl_2$ hängt stark von den gewählten Bedingungen ab. Nur unter optimierten Bedingungen läßt sich in hohen Ausbeuten der $Pd(O)-$

Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{SO}_2)$, neben wenig $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_4)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$, isolieren. Ansonsten erhält man Produktgemische, aus denen sich folgende Komponenten abtrennen ließen: Ph_3P , Ph_3PO , Ph_3PS , $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdCl}]_n$, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{SO}_2)]_n$, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}_2]_n$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2 \cdot \text{SO}_2$.

3. Die partielle Oxidation des erstmals dargestellten Komplexes, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdS}_2]_2$, mit HgO führte nicht zum Erfolg.

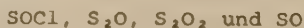
Dagegen läßt sich der kinetisch sehr stabile S_2 -Komplex, $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2]\text{Cl}$ durch NaJO_4 bei Anwesenheit von BaCl_2 in glatter Reaktion und hohen Ausbeuten zu $[(\text{TPE})_2\text{Ir}(\text{SO})_2]\text{Cl}$ oxidieren. Dieser Komplex kann in drei, IR-spektroskopisch unterscheidbaren Formen erhalten werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von einer der drei Formen ergab, daß es sich dabei um einen Dischwefeldioxid-Komplex handelt. Auf Grund IR-spektroskopischer Vergleiche werden für die noch nicht röntgenstrukturanalytisch untersuchten Formen eine cis-Bis-SO- und eine trans-Bis-SO-Gruppierung als vorläufig vernünftig erscheinende Strukturen vorgeschlagen.

Auch die der ersten Oxidationsstufe entsprechende, ebenfalls stabile Zwischenstufe, der S_2O -Komplexe $[(\text{TPE})_2\text{IrS}_2\text{O}]\text{Cl}$ kann sowohl durch partielle Oxidation des S_2 -Komplexes als auch durch partielle Desoxygenierung des $(\text{SO})_2$ -Komplexes durch Ph_3P erhalten werden.

Außerdem gelingt, ebenfalls durch PPh_3 , der vollständige Abbau des $(\text{SO})_2$ -Komplexes zu $[(\text{TPE})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ und $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{Ph}_3\text{PS}$.

Aus den genannten Beispielen an Ir-Komplexen, in denen erstmalig die Gruppen



als Liganden gebunden sind, kann man ableiten, daß das Uebergangsmetall Iridium ungewöhnliche Fähigkeiten zur Stabilisierung instabiler Schwefelverbindungen aufweist, und es damit für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet ausnehmend gut geeignet erscheint. Insbesondere das zuletzt genannte präparative Verfahren ist als Ausgangspunkt für zukünftige, vielseitig orientierbare und erweiterungsfähige Arbeiten zu sehen.

E Literaturverzeichnis

1. J.C. Hileman, *Preparat. Inorg. Reakt.*, Bd. I, Kap. 4, 77-120 (1964)
2. M.A. Graham, M. Poliakoff, J.J. Turner, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 2939-48
3. L. Malatesta, M. Angoletta, *J. Chem. Soc.* 1957, 1186
4. L. Vaska, J.W. Di Luzio, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 2784 (1961)
5. K.K. Chow, W. Levason, C.A. McAuliffe "Transition Metal Compl. Contain. Phosphine Ligands" in "Transit, Metal Comp. of Phosphorous-, Arsenic- and Antimony-Ligands", C.A. McAuliffe (Hrsg.) London, McMillan Press 1973, S. 32-204
6. R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.*, 3 (1968) 319-44
7. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 335-44
8. J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970), 386-92
9. S. Carra, R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1 (1967), 49-63
10. J.F. Harrod, C.A. Smith, K.A. Than, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 8321-25
11. J. Chatt, G.J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* 1, (1972) 121-44
12. G. Henrici-Olive, S. Olive, *Angew. Chem.* 86 (1974) 1-12
13. J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 136-43
14. D. Sellmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 692-702
15. E.O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974), 651-63
16. A.F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1960, S. 101
17. P.L. Timms in "Advances in Inorg. Chem. and Radiochem." 14 (1972) 121-71
18. J.W. Hastie, R.H. Hange, J.L. Margrave in "Spectroscopy in Inorg. Chem.", Vol. 1 (1970) 57-106
19. M.C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1966 (9), 267-8

20. G. Maier, *Angew. Chem.* 86 (1974), 491-505
21. P.M. Maitlis, K.W. Eberius in "Organ. Chem.",
"Nonbenzoid Aromatics", Hrsq. J.P. Snyder, Acad.
Press New York, London, 1971; 359-409
22. E.W. Gowling, S.F.A. Kettle, G.M. Sharples, *Chem.*
Commun. 1968, 21-22
23. G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3306-3309
24. G. Schmid, W. Petz, H. Nöth, *Inorg. Chim. Acta* 4,
423 (1970)
25. A.P. Ginsberg, W.E. Lindell, *Chem. Commun.* 1971, 232-33
26. B. Meyer, T. Stroyer-Hansen, T.V. Ommen, *J. Mol.*
Spectrosc. 42, 335-43 (1972)
27. J. Chatt, D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 1243-45
28. L. Busetto, R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.* 90,
3283-84 (1968)
29. M.P. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1968,
2813-17
30. J.D. Gilbert, M.C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*,
1968, 2198-201
31. L. Busetto, U. Belluco, R.J. Angelici, *J. Organometal.*
Chem. 18 (1969), 213-15
32. B.D. Dombek, R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 7516-
18 (1973)
33. M. Kubota, C.J. Curtis, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2277-79
34. P.M. Treichel, G.P. Werber, *J. Amer. Chem. Soc.* 90,
1753-56 (1968)
35. W.D. Bonds, Jr., J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.* 94,
3413-19 (1972)
36. T.E. Nappier, Jr., D.W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.* 94,
306-7 (1972)
37. T.E. Nappier, Jr., D.W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.* 95,
4194-210 (1973)

38. C.R. Brulet, S.S. Isied, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4758-59 (1973)
39. M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. France, 18, C71 (1951)
J. Chatt, L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939
40. G. Klopman, R.B. Hudson, Theoret. Chim. Acta, 8,
165-74 (1967)
41. R.F. Hudson, Angew. Chem. 85, 63-84 (1973)
42. J.D. Bradley, G.C. Gerrans, J. Chem. Ed. 1973, 463-66
43. B.R. Hollebone, J. Chem. Soc. A 1971, 3008-14
44. B.R. Hollebone, J. Chem. Soc. A 1971, 3014-27
45. R. McWeeny, R. Mason, A.D.C. Towl, Discuss. Farad.
Soc. 47, 20-26 (1969)
46. R. Mason, Nature 217, 543-45 (1968)
47. R. Mason, Chem. Soc. Rev. 1, 431-44 (1972)
48. J.G. Norman, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 96, 3327-28 (1974)
49. E.H. White, J.D. Miano, C.J. Watkins, E.J. Breaux,
Angew. Chem. 86, 292-307 (1974)
50. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure",
I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand
Reinhold Comp., 1950, S. 498-581
51. ebenda, S. 94-96
52. P.W. Schenk, R. Steudel, Inorg. Sulphur Chem. 1968,
367-418
53. P.W. Schenk, R. Steudel, Angew. Chem. 77, 437-68 (1965)
54. M.S. Vardya, Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 134, 347-70
(1966)
55. V.P. Gaur, M.C. Pande, B.M. Tripathi, Bull. Astron.
Inst. Czech. 1973, 138-43
56. C.A. Gottlieb, J.A. Ball, Astrophys. J. (1973) 184
(Pf.2) L 59- L 64
57. H. Akimoto, B.J. Finlayson, J.N. Pitts, Jr., Chem.
Phys. Lett. 1971 (12), 199-202

58. W.H. Breckenridge, H. Taube, J. Chem. Phys. 53, 1750-67 (1970)
59. E. Fluck, H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 139-48 (1967)
60. H.A. Papazian, P.J. Pizzolato, J. Peng, Theromchim. Acta 5, 147-52 (1972)
61. R.J. Donovan, D. Husain, P.T. Jackson, Trans. Faraday Soc. 65, 2930-40 (1969)
62. B. Zwanenburg, L. Thijs, J. Strating, Tetrahedron Lett. 51, 4461-64 (1969)
63. S. Saito, C. Wentrup, Helv. Chim. Acta 54, 273-75 (1971)
64. F. Mathey, J.P. Lampin, Tetrahedron Lett. 31, 3121-24 (1972)
65. D.M. Lemal, P. Chao, J. Amer. Chem. Soc. 95, 922-4 (1973)
66. S. Saito, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 667 (1969)
67. R.W. Fair, B.A. Trush, Trans. Farad. Soc. 65, 1557-70, (1969)
68. F.J. Wright, J. Phys. Chem. 64, 1648-52 (1960)
69. R.W. Fair, A. van Roodselav, O.P. Strauszz, Ca. J. Chem. 49, 1659-64 (1971)
70. O.P. Strauszz, R.J. Donovan, M. de Sorgo, Ber. Buns. Ges. 72, 253-56 (1968)
71. N. Basco, R.D. Morse, Chem. Phys. Letters, 20, 557-58 (1973)
72. H. Okabe, J. Chem. Phys. 56, 3378-81 (1972)
73. G.E. Hartzell, J.N. Paige, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2616-17 (1966)
74. W.H. Breckenridge, T.A. Miller, J. Chem. Phys. 56, 465-74, (1972)
75. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Comp., 1950, S. 322-38

76. R. Colin, Can. J. Phys. 47, 979-94 (1969)
77. S. Green, Advan. in Chem. Phys., Vol. 25, 179-209 (1974)
78. F.X. Powell, D.R. Lide, Jr., J. Chem. Phys. 41, 1413-19 (1964)
79. A.M. Bouchoux, M.J. Marchand, Spectrochim. Acta 28A, 1771-73 (1972)
80. B. Rai, J. Singh, D.K. Rai, Isr. J. Chem. 9, 563-68 (1971)
81. R.J. Boyd, Can. J. Chem. 51, 1151-54 (1973)
82. N. Jonathan, D.J. Smith, K.J. Ross, Chem. Phys. Lett. 9, 217-18 (1971)
83. J.H. Hillier, V.R. Saunders, Mol. Phys. 22, 193-201 (1971)
84. C.A. Coulson, F.A. Gianturco, J. Chem. Soc. A, 1968, (1618-22)
85. A. Rauk, J.G. Csizmadia, Can. J. Chem. 46, 1205-14 (1968)
86. R.J. Olcott, J. Chem. Ed. 49, 615-17 (1972)
87. W.J. Wedenejew, L.W. Gurwitsch, W.H. Kondratjew, W.A. Medwedew, E.L. Frankewitsch, "Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronen-affinitäten", S. 11-24, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971
88. M. Orchin, H.H. Jaffe, "The Importance of Antibonding Orbitals", S. 28-35, Houghton Mifflin Company 1967
89. R.J. Gillespie, E.A. Robinson, Can. J. Chem. 41, 2074-85 (1963)
90. F.J. Lovas, E. Tiemann, D.R. Johnson, J. Chem. Phys. 60, 5005-09 (1974)
91. W.J. Wedenejew, L.W. Gurwitsch, W.H. Kondratjew, W.A. Medwedew, E.L. Frankewitsch, "Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronen-affinitäten", S. 85-112, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

92. W.H. Breckenridge, T.A. Miller, J. Chem. Phys. 56, 475-82 (1972)
93. A. Jacob, C.A. Winkler, Can. J. Chem. 48, 1774-7 (1970)
94. P. Chao, D.M. Lemal, J. Amer. Chem. Soc. 95, 920-22 (1973)
95. R.M. Dodson, J.P. Nelson, Chem. Commun. 1969, 1059-60
96. R.M. Dodson, K.S. Shrinivasan, K.S. Sharma, R.F. Saners, J. Org. Chem. 37, 2367-72 (1972)
97. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorg. Chem., Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967, S. 635-36
98. ebenda, S. 670-702
99. N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, D.J. Smith, Chem. Phys. Lett. 13, 334-36 (1972)
100. E.W. Thulstrup, Y. Oehrn, J. Chem. Phys. 57, 3716-26 (1972)
101. R. Hoffmann, M.M.L. Chen, M. Elian, A.R. Rossi, D.M.P. Mingos, Inorg. Chem. 13, 2666-675 (1974)
102. D.M.P. Mingos, Inorg. Chem. 12, 1209-11 (1973)
103. J.H. Enemark, R.D. Feltham, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5002-05 (1974)
104. C.G. Pierpont, R. Eisenberg, Inorg. Chem. 11, 1088-94 (1972)
105. H. Oberhammer, Theor. Chim. Acta, 26, 79-86 (1972)
106. E. Tiemann, J. Hoeff, F.J. Lovas, D.R. Johnson, J. Chem. Phys. 60, 5000-04 (1974)
107. R. Steudel, Z. Naturforsch. 25b, 156-165 (1970)
108. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure"? I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Comp., 1950, S. 384-86
109. J. Berkowitz, C. Lifshitz, J. Chem. Phys. 48, 4346-50 (1968)
110. F. Montanari, M. Cinquini, Mechan. of React. of Sulf. Comp. 3, 121-29 (1968)

111. M.C. Baird, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1967, 865-72
112. R. Steudel, J. Latte, Angew. Chem. 86, 648 (1974)
113. K. v.Werner, W. Beck, U. Böhner, Chem. Ber. 107, 2434-39 (1974)
114. J.P. Visser, J.E. Ramakers-Blom, J. Organometal. Chem. 44, C63-C65 (1972)
115. M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani, U. Belluco, J. Organometal. Chem. 46, C29-C30 (1972)
116. K. Kondo, A. Negishi, G. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett. 32, 2743-46 (1969)
117. T.A. George, D.D. Watkins, Jr., Inorg. Chem. 12, 398-402 (1973)
118. W. Hieber, A. Wirsching, Z. Anorg. Allg. Chem. 245, 35-58 (1940)
119. M.A. Englin, M.D. Vorobev, Zhur. Obsh. Khim. 42, 146-48 (1972)
120. W.H. Baddley, D.S. Hamilton, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 143-46 (1974)
121. M. Davis, H. Szkuta, A.J. Krubsack, Mechan. React. Sulf. Comp. 5, 4-57 (1970)
122. S.J. La Placa, J.A. Ibers, Inorg. Chem. 5, 405-10 (1966)
123. J.P. Linsky, C.G. Pierpont, Inorg. Chem. 12, 2959-62 (1973)
124. H. Bock, B. Solouki, Angew. Chem. 84, 436-38 (1972)
125. P. Nanni, F. Viani, J. Mol. Struct. 14, 413-19 (1972)
126. D.F. Burow, Inorg. Chem. 11, 573-83 (1972)
127. R.J. Gillespie, E.A. Robinson, Can. J. Chem. 39, 2171-78 (1961)
128. R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chem. and Phys. The Chem. Rubber Co., 51 Aufl., 1970-71, E52-E53
129. R. Steudel, Z. Naturforsch. 26b, 750-56 (1971)

130. D. Chadwick, D.C. Frost, F.G. Herring, A. Katrib, C.A. McDowell, R.A.N. McLean, Can. J. Chem. 51, 1893-1905 (1973)
131. M.F. Guest, J.H. Hillier, Int. J. Quant. Chem. VI, 967-73 (1972)
132. J. H. Price, A.N. Williamson, R.F. Schramm, B.B. Wayland, Inorg. Chem. 11, 1280-84 (1972)
133. R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533-39 (1963)
134. R.C. Paul, P. Singh, S.L. Chadha, Ind. J. Chem. 7, 625-7 (1969)
135. G. Gatti, A. Levi, L. Vittorio, G. Modena, G. Scorrano, Chem. Commun. 7, 251-2 (1973)
136. B.A. Viotovich, E.V. Zvagolskaya, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally 6, 46-51 (1965)
137. P.A.W. Dean, R.J. Gillespie, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7260-4 (1969)
138. S.N. Nabi, A. Hussain, N.N. Ahmed, J. Chem. Soc. Dalton, 1974, 1199-1205
139. A. Salama, S.B. Salama, M. Sobeir, S. Waasif, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1112-17
140. R.C. Paul, H. Khurana, S.K. Vasisht, S.L. Chadha, Z. Anorg. Allg. Chem. 370, 185-90 (1969)
141. D.K. Tolopko, R.G. Makitra, M.S. Makaruk, Ya. A. Serednitskii, M.V. Nikipanchuk, E.N. Dovkenchuk, Ukr. Khim. Zh. 39, 395-7 (1973)
142. E.H. Kustau, B.C. Smith, M.E. Sobeir, A.N. Swami, M. Woods, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1326-29
143. H.A. Tayim, N.S. Akl, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 944-46 (1974)
144. D. Nicholls in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4, S. 1109-63; Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig
145. M.R. Snow, J.A. Ibers, Inorg. Chem. 12, 224-32 (1973)

146. C.C. Addison, B.F.G. Johnson, Proc. Chem. Soc. 1962, 305-06
147. S. Fukuoka, M. Ryang, S. Tsutsumi, Tetrahedron Lett. 29, 2553-56 (1970)
148. E. Lindner, G. Vitzhum, Angew. Chem. 81, 532-33 (1969)
149. H. Alper, E.C.H. Kennig, Tetrahedr. Lett. 1, 53-56 (1970)
150. R.D. Feltham, J.T. Carriel, Inorg. Chem. 3, 121-23 (1964)
151. W. Hieber, W. Beck, G. Braun, Angew. Chem. 72, 795-801 (1960)
152. J.K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2080-82 (1967)
153. E. Lindner, H. Behrens, S. Birkle, J. Organomet. Chem. 15, 165-75 (1968)
154. H. Brunner, Z. Naturforsch. 24b, 275-78 (1969)
155. H. Brunner, Chem. Ber. 101, 143-49 (1968)
156. G.B. Deacon, J.H.S. Green, Spectrochim. Acta 24A, 845-52 (1968)
157. R.A. Chittenden, L.C. Thomas, Spectrochim. Acta 20, 1679-96 (1964)
158. G. Dolcetti, N.W. Hoffmann, J.P. Collmann, Inorg. Chim. Acta 6, 531-42 (1972)
159. K.A. Jensen, P.H. Nielsen, C. Th. Pedersen, Acta Chem. Scand. 17, 1115-25 (1963)
160. K.A. Jensen, B. Nygaard, C.Th. Pedersen, Acta Chem. Scand. 17, 1126-32 (1963)
161. C. Walling, M.S. Pearson in Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 3, 3-51 (1966)
162. siehe Lit. 97, S. 823-33
- 162a R. Maier, Z. Chem. 13, 321-28 (1973)
163. J.R. Beattie, M. Webster, J. Chem. Soc. 1963, 38-42

164. V.P. Petro, S.G. Shore, J. Chem. Soc. 1964, 336-38
165. K. Issleib, W. Seidel, Z. Anorg. Allg. Chem. 288, 201-15 (1956)
166. J. Goubeau, R. Baumgärtner, Z. Elektrochemie 64, 598-601 (1960)
167. A. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3928-29 (1970)
168. G.A. Wiley, W.R. Stine, Tetrahedron Lett. 24, 2321-24 (1967)
169. D.B. Denney, D.Z. Denney, B.C. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6332-35 (1968)
170. S.K. Thabet, H.A. Tayin, M.U. Karkanawi, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 211-13 (1972)
171. J.L. Burmeister, J.L. Silver, E.T. Weleski, Jr., E.E. Schweizer, C.M. Kopay, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 3, 339-58 (1973)
172. K. Yamamoto, M. Oku, Bull. Chem. Soc. Jap. 27, 509-15 (1954)
173. G. Ondrejovic, D. Makanova, D. Valigura, J. Gazo, Z. Chem. 13, 193-4 (1973)
174. P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 33, 109-22 (1971)
175. D.D. Axtell, J.T. Yoke, Inorg. Chem. 12, 1265-68 (1973)
- 175a L. Que, Jr., L.H. Pignolet, Inorg. Chem. 12, 156-63 (1973)
176. R.A. Zingaro, Inorg. Chem. 2, 192-96 (1963)
177. M.G. King, G.P. McQuillan, J. Chem. Soc. (A) 1967, 898-901
178. P.M. Boorman, A.J. Carty, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 101-05 (1968)
179. L.C. Thomas, R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta 20, 467-87 (1964)
180. P.B. Chock, J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3511-14 (1966)

181. S.H. Mastin, Inorg. Chem. 13, 1003-05 (1974)
182. L. Vaska, J.W. Di Luzio, J. Amer. Chem. Soc. 84, 679-80 (1962)
183. N.N. Greenwood, Spectroscop. Prop. Inorg. Organometal. Comp., Vol.5, S. 378-82, The Chem. Soc. Burlington House, London, WlVOBN, 1972
184. M. Kubota, B.M. Loeffler, Inorg. Chem. 11, 469-73 (1972)
185. M. Kubota, D.M. Blake, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1368-73 (1971)
186. M.A. Bennett, R.J.H. Clark, D.L. Milner, Inorg. Chem. 6, 1647-52 (1967)
187. R.J. Fitzgerald, N.Y. Sakkab, R.S. Strange, V.P. Narutis, Inorg. Chem. 12, 1081-86 (1973)
188. R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Conti, J. Chem. Soc. (A) 1971, 522-28
189. L. Vaska, S.S. Bath, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1333-35 (1966)
190. D.F. Shriver, Accounts Chem. Res. 3, 231-38 (1970)
- 190a R. Steudel, J. Latte, Angew. Chem. 86, 648 (1974)
191. L. Vaska, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5325-27 (1966)
192. R. Steudel, M. Rebsch, Angew. Chem. 84, 344-45 (1972)
193. W. Genz, P.W. Schenk, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 300-11 (1970)
194. R. Steudel, P. Luger, H. Bradaczek, M. Rebsch, Angew. Chem. 85, 452-53 (1973)
195. C.A. Smith, M.G.H. Wallbridge, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2675-78
196. J.J. Bullock, N.J. Taylor, F.W. Parrett, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1843-46
197. D.E.H. Jones, J.L. Wood, J. Chem. Soc. (A) 1971, 3135-42
198. L. Vaska, D.L. Catone, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5324-25 (1966)

199. B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 48-52
200. P. Piraino, F. Faraone, R. Pietropado, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2319-21
201. R.L. Keiter, D.P. Shah, Inorg. Chem. 11, 191-93 (1972)
202. J.J. Levison, S.D. Robinson, Chem. Commun. 1967, 198-99
203. J.J. Levison, S.D. Robinson, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2013-17
204. B.W. Graham, K.R. Laing, C.J. O'Connor, W.R. Roper, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1237-43
205. B.C. Smith, G.H. Smith, J. Chem. Soc. 1965, 5516-17
206. C.D. Cook, G.S. Janhal, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3066-67 (1967)
207. E.C. Moroni, R.A. Friedel, J. Wender, J. Organometal. Chem. 21, P23-P27 (1970)
208. M. Schmidt, W. Siebert in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, S. 881-82, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig
209. E.G. Janzen, J. Phys. Chem. 76, 157-62 (1972)
210. E. Hayon, A. Treinin, J. Wilf, J. Amer. Chem. Soc. 94, 47-57 (1972)
211. P.D. Dacre, M. Elder, Theor. Chim. Acta 25, 254-58 (1972)
212. R.D. Feltham, Inorg. Chem. 3, 116-19 (1964)
213. K. Jonas, G. Wilke, Angew. Chem. 82, 295-96 (1970)
214. L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1958, 719-24
215. J.D. Brown, B.P. Straughan, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1750-51
216. R. Maylor, J.B. Gill, D.C. Goodall, Chem. Commun. 1971, 671-72

217. siehe Lit. 183., S. 465-467
218. N.N. Greenwood, Spectroscop. Propert. Inorg. Organometal. Comp. Vol.4, S. 427-29, The Chem. Soc., Burlington House, London, W1V OBN (1971)
219. A.N. Freedman, B.P. Straughan, Spectrochim. Acta 27A, 1455-65 (1971)
220. F. Bottomley, W.V.F. Brooks, S.G. Clarkson, S.B. Tong, Chem. Commun. 1973, 919-920
221. D. Mulvey, W.A. Waters, J. Chem. Soc. Perkin II, 1974, 772-73
222. H.C. Volger, K. Vrieze, J. Organometal. Chem. 13, 495-503 (1968)
223. T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 296-303 (1968)
224. J.W. Hastie, R. Hauge, J.L. Margrave, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 281-89 (1969)
225. R.W. Horn, E. Weissberger, J.P. Colman, Inorg. Chem. 9, 2367-71 (1970)
226. G. Höfle, J.E. Baldwin, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6307-08 (1971)
227. J.A. Ginnety, N.C. Payne, J.A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6301-10 (1969)
228. siehe Lit. 50., S. 385
229. R.G. Pearson, Acc. Chem. Res. 4, 152-60 (1971)
230. R.W. Murray, S.L. Jindal, J. Org. Chem. 37, 3516-20 (1972)
231. T. Chivers, J. Drummond, Chem. Commun. 1971, 1623
232. N.J. Coville, J.S. Butler, J. Organometal. Chem. 57, 355-62 (1973)
233. N.J. Leonard, C.R. Johnson, J. Org. Chem. 27, 282-84 (1962)
234. C.R. Johnson, D. McCants, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 87, 1109-14 (1965)

235. H. Siebert, G. Wieghardt, *Spectrochim. Acta* 27A,
1677-86 (1971)
236. Gmelin, *Handbuch der anorg. Chemie*, 8. Auflage,
Berlin, Verlag Chemie, Bd. 21, S. 460-64 (1928)
237. ebenda, Bd. 21, S. 464-66 (1928)
238. ebenda, Bd. 30, S. 249-51 (1932)
239. ebenda, Bd. 30, Erg. S. 400-04 (1960)
240. ebenda, Bd. 8, S. 527-41 (1933)
241. J.A. Jarvis, R.H.B. Mais, P.G. Owston, K.A. Taylor,
Chem. Commun. 1966, 906-08
242. R. Steudel, *Angew. Chemie*, im Druck
243. W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta Cryst.* 17, 142 (1964)
244. D.B. Boyd, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8799-8804 (1972)
245. J.L. Kice, *Acc. Chem. Res.* 1, 58-64 (1968)
246. J.L. Kice in *Progress in Inorg. Chem.*, Vol. 17,
Inorg. React. Mechan., S. 148-207 (1972)
Ed.: J.O. Edwards, Interscience Publ. New York,
London, Sidney, Toronto
247. J. Cymerman, J.B. Willis, J. Chem. Soc. 1951, 1332-37
248. R. Steudel, P.W. Schenk, J. Bilal, Z. Anorg. Allg.
Chem. 353, 250-58 (1967)
249. B.F.G. Johnson, S. Bhaduri, Chem. Commun. 1973, 650-51
- 249a B.L. Haymore, J.A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3325-
27 (1974)
250. J.P. Collman, C.T. Sears, Jr., M. Kubota, in
Inorg. Synth., Vol. XI, S. 102-04 (1968)
W.L. Jolly, McGraw-Hill-Book Comp. New York, San
Franc., Toronto, Lond., Sidney
251. F. Seel in G. Brauer *Handb. d. Präparat. Anorg. Chemie*,
2. Aufl., Bd. 2, S. 1507-25, Ferdinand Enke Verlag,
Stuttgart, 1962

- 252. J.M. Jenkins, J.G. Verkade, Inorg. Chem. 6, 2250-55
(1967)
- 253. L. Malatesta, C. Cariello, J. Chem. Soc. 1958, 2323
- 254. K. Issleib, A. Brack, Z. Anorg. Allg. Chem. 277,
259-73 (1954)
- 255. J. Chatt, F.A. Hart, J. Chem. Soc. 1960, 1378-89

Lebenslauf

30. April 1944	geboren als Sohn des kaufmännischen Angestellten Josef Ritter und seiner Ehefrau Maria Ritter, geb. Stein, in Aschaffenburg am Main
Herbst 1950 bis Herbst 1953	Besuch der Volksschule in Laufach bei Aschaffenburg/Main
Herbst 1953 bis März 1955	Besuch der Bürgerschule - Unterneustädter Kirchplatz in Kassel
19. April 1955 bis Februar 1964	Besuch des Realgymnasiums Wesertor, der heutigen Goetheschule in Kassel
17. Februar 1964	Absolvierung der Reifeprüfung
April 1964 bis April 1969	Durchführung des Chemie-Studiums an der Philipps-Universität, Marburg/Lahn
3. Mai 1966	Absolvierung der Diplom-Chemiker-Vorprüfung
28. April 1969	Absolvierung der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Juni 1969 bis August 1970	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid mit dem Thema: "Versuche zur Stabilisierung von Schwefelmonoxid an Uebergangsmetallkomplexen"
1. Dezember 1970	Verleihung des akademischen Grades - Diplomchemiker
13. Februar 1970	Vermählung mit Christine Müller in Kassel

I. April 1971 bis 31. März 1975 Anstellung als wissenschaftlicher
Bediensteter am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität, Marburg/Lahn
unter Durchführung einer Assistenten-
tätigkeit in verschiedenen chemischen
Praktika

Dezember 1970 bis April 1975 Anfertigung der Doktorarbeit unter
Anleitung von Prof. Dr. G. Schmid
mit dem Thema:
"Probleme und Aspekte zur Komplexchemie
des Schwefelmonoxids"

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

Aurich, Baer, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Kamke,
Kirmse, Klamberg, Kuhn, Lorberth, Madelung, Mahr,
Musso, Nöth, Pfeil, Reichardt, Reinen, Schäfer, Schmid,
Schmidt, Seelig, Walcher.

